

(19)

KOREAN INTELLECTUAL PROPERTY OFFICE

KOREAN PATENT ABSTRACTS

(11)Publication number: 1020030060053 A  
(43)Date of publication of application: 12.07.2003

(21)Application number: 1020020068362  
(22)Date of filing: 06.11.2002

(71)Applicant: POSTECH FOUNDATION  
(72)Inventor: JUN, SANG YONG  
KIM, GI MUN  
OH, DONG HYEON  
SELVAPALAM NARAYANAN

(51)Int. Cl C07D 487 /22

(54) HYDROXYCUCURBITURIL AND DERIVATIVE THEREOF, AND METHOD OF PREPARING THE SAME AND USAGE THEREOF

(57) Abstract:

PURPOSE: Provided are hydroxycucurbituril and derivatives thereof which are capable of easily introducing functional groups depending upon the usage thereof, and being used for various purposes. They are used to identify physiologically active materials, such as acetylcholine, in vivo, or to make clinical analysis or detect environmental pollutants as an ion selection material. CONSTITUTION: Hydroxycucurbituril and derivatives thereof are expressed by the formula 1, wherein A1 and A2 are as defined in the specification; X is O, S or NH; and n is an integer of 4-20.

copyright KIPO 2003

Legal Status

- Date of request for an examination (20021106)
- Notification date of refusal decision (00000000)
- Final disposal of an application (registration)
- Date of final disposal of an application (20050521)
- Patent registration number (1004992750000)
- Date of registration (20050624)
- Number of opposition against the grant of a patent ( )
- Date of opposition against the grant of a patent (00000000)
- Number of trial against decision to refuse ( )
- Date of requesting trial against decision to refuse ( )

BEST AVAILABLE COPY

(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 공개특허공보(A)

(51) Int. Cl. C07D 487/22	(11) 공개번호 (43) 공개일자	특2003-0060053 2003년07월12일
(21) 출원번호 10-2002-0068362		
(22) 출원일자 2002년11월06일		
(3C) 우선권주장 1020020000318 2002년01월03일 대한민국(KR)		
(71) 출원인 학교법인 포항공과대학교 대한민국 790-330 경북 포항시 남구 효자동 산31번지		
(72) 발명자 김기운 대한민국 790-330 경상북도포항시남구효자동31번지포항공과대학교화학과 전상용 대한민국 790-330 경상북도포항시남구효자동31번지포항공과대학교지능초분자연구단 셀바팔링나라야난 인도 경상북도포항시남구효자동31번지포항공과대학교지능초분자연구단 오동현 대한민국 790-330 경상북도포항시남구효자동31번지포항공과대학교지능초분자연구단		
(74) 대리인 이영필 이해영		
(77) 심사청구 있음		
(54) 출원명 하이드록시쿠커비투릴 및 그 유도체, 그 제조방법 및 이들의 용도		

**요약**

본 발명은 하이드록시쿠커비투릴 및 그 유도체, 이들의 제조방법 및 그 용도를 제공한다. 상기 하이드록시쿠커비투릴 및 그 유도체는 용도에 따라 작용기를 쉽게 도입할 수 있기 때문에 그 응용 범위가 매우 넓다. 또한, 본 발명에 따른 하이드록시쿠커비투릴의 합성은 매우 용이하여 공업적으로 대량생산이 가능하다. 이러한 하이드록시쿠커비투릴 및 그 유도체는 아세틸콜린과 같은 생체내의 생리활성 물질의 인지에 유용하게 쓰일 수 있고, 유기용매에 대한 용해도 조절이 가능하므로 화학반응장소로 이용 가능하고 또한, 이온 선택성 전극 박막의 제조가 용이하여 임상 분석이나 환경 오염 물질의 경출에 직접적으로 응용 가능한 이온 센서로 개발할 수 있다.

**대표도**

도1

명세서

**도면의 간단한 설명**

도 1은 본 발명의 합성에 1에 따라 합성된 하이드록시쿠커비[6]투릴 ( $\text{CB}[6]^{OH}$ )의 X-선 결정 구조를 나타낸 도면이다.

**발명의 상세한 설명****발명의 목적****발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술**

본 발명은 하이드록시쿠커비투릴 및 그 유도체, 이들의 제조방법 및 그 용도에 관한 것으로서, 보다 상세하기로는 용도에 따라 치환체를 쉽게 도입할 수 있는 하이드록시쿠커비투릴 및 그 유도체와 이들의 제조방법 및 상술한 화합물들의 용도에 관한 것이다.

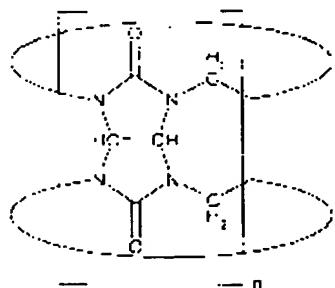
쿠커비투릴은 1905년 베렌드(R. Behrend), 마이어(E. Meyer), 러쉐(F. Rusche)에 의하여 최초로 보고된 물질로서, 이들의 논문(Liebigs Ann. C hem. 1905, 339, 1)에 따르면 글리코루릴(glycoluril)과 과량의 포름알데히드를 염산(HCl) 존재하에서 축합시켜 무정형의 침전을 얻은 다음, 이를 뜨거운, 진한 황산으로 녹이고 물로 희석하면 결정 상태로 얻을 수 있었다. 그러나, 이 문헌에서는 이 화합물이  $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{N}_7\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 의 화학식을 갖는 물질이라고 잘못 추정하였으며 구조는 밝히지 못했다.

1981년 목(W. Mock)과 공동 연구자들은 이 물질이 여섯개의 단량체가 모여 고리를 이룬 거대고리 화합물로  $\text{C}_{36}\text{H}_{36}\text{N}_{24}\text{O}_{12}$ 의 화학식을 갖는다는 사실을 밝혔으며 X-선 회절법에 의해 그 구조를 확인하였다(J. Am. Chem. Soc. 1981, 103

, 7367). 그들은 이 화합물을 쿠커비투[6]릴이라고 명명하였다. 그 후 쿠커비투[6]릴의 개선된 합성 방법이 공지되었다(DE 196 03 377 A1).

이후 2000년에 들어서 김기문과 공동 연구자들은 기존의 쿠커비투[6]릴의 합성방법을 개선하여 쿠커비투[6]릴 뿐만 아니라 동족체인 쿠커비투[n]릴 ( $n = 5, 7, 8$ )들을 합성, 분리하고 각각의 구조를 X-선 회절법으로 확인하였다(J. Am. Chem. Soc. 2000, 122, 540).

한편, 국제출원 특허공개공보 00/68232는 하기 구조식의 쿠커비투릴[n]을 개시하고 있다.



상기식중, n은 4 내지 12의 수이다.

이상의 쿠커비투릴 유도체들은 치환기가 없는 글리코루릴 단량체들이 모여 이루어진 화합물이다.

한편, 치환기가 도입된 글리코루릴을 이용하여 합성된 쿠커비투릴 유도체가 공지되었다(Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 1992, 31, 1475). 이 논문에 의하면, 디에틸글리코루릴과 포름알데하이드와의 축합반응을 통하여 다섯 개의 디메타노디메틸글리코루릴이 고리를 이룬 데카메틸쿠커비투[5]릴{decamethylcucurbit[5]uril}을 합성하였다.

그러나 현재까지 개발된 쿠커비투릴 및 그 유도체들은 치환을 통해 더 이상의 작용기들을 도입하는 것이 용이하지 않아서 이들 화합물들의 용도가 제한적이다. 또한, 치환된 쿠커비투릴 유도체들을 만들기 위해서는 글리코루릴 단량체를 각각 다르게 합성하여 이들의 고리화 반응을 거쳐야 하므로 그 제조과정이 매우 복잡하다.

#### 발명이 이루고자 하는 기술적 과제

본 발명이 이루고자 하는 기술적 과제는 상기 문제점들을 해결하여 용도에 대응되게 치환체를 쉽게 도입할 수 있는 하이드록시쿠커비투릴 및 그 유도체를 제공하는 것이다.

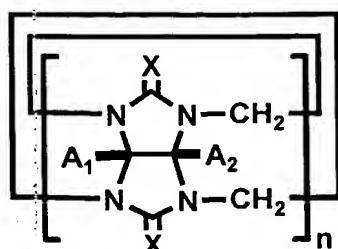
본 발명이 이루고자 하는 다른 기술적 과제는 상기 하이드록시쿠커비투릴 및 그 유도체의 제조 방법을 제공하는 것이다.

본 발명이 이루고자 하는 또 다른 기술적 과제는 상기 하이드록시쿠커비투릴 및 그 유도체를 이용한 용도를 제공하는 것이다.

#### 발명의 구성 및 작용

상기 첫번째 기술적 과제를 이루기 위하여 본 발명에서는, 화학식 1로 표시되는 하이드록시쿠커비투릴 또는 그 유도체를 제공한다.

#### 화학식 1



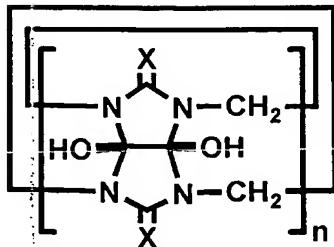
상기식중, n개의 A<sub>1</sub>과 n개의 A<sub>2</sub>중의 적어도 하나는, 하이드록시기 또는 치환된 또는 비치환된 C1-C30의 알킬옥시기, C1-C30의 알케닐옥시기, 치환된 또는 비치환된 C1-C30의 알키닐옥시기, 치환된 또는 비치환된 C2-C30의 카르보닐알킬옥시기, 치환된 또는 비치환된 C1-C30의 티오알킬옥시기, 치환된 또는 비치환된 C1-C30의 알킬티올옥시기, 치환된 또는 비치환된 C1-C30의 하이드록시알킬옥시기, 치환된 또는 비치환된 C1-C30의 알킬실릴옥시기, 치환된 또는 비치환된 C1-C30의 아미노알킬옥시기, 치환된 또는 비치환된 C1-C30의 아미노알킬티오알킬옥시기, 치환된 또는 비치환된 C5-C30의 사이클로알킬옥시기, 치환된 또는 비치환된 C5-C30의 헤테로사이클로알킬옥시기, 치환된 또는 비치환된 C6-C30의 아릴옥시기, 비치환 또는 치환된 C6-C20의 아릴알킬옥시기, 치환된 또는 비치환된 C4-C30의 헤테로아릴옥시기, 비치환 또는 치환된 C4-C20의 헤�테로아릴알킬옥시기; 치환된 또는 비치환된 C1-C30의 알킬티오기, 치환된 또는 비치환된 C1-C30의 알케닐티오기, 치환된 또는 비치환된 C1-C30의 알키닐티오기, 치환된 또는 비치환된 C2-C30의 카르보닐알킬티오기.

치환된 또는 비치환된 C1-C30의 티오알킬  
티오기, 치환된 또는 비치환된 C1-C30의 하이드록시알킬티오기, 치환된 또는 비치환된 C1-C30의 알킬실릴  
티오기, 치환된 또는 비치환된 C1-C30의 아미노알킬티오기, 치환된 또는 비치환된 C1-C30의 아미노알킬티오  
알킬티오기, 치환된 또는 비치환된 C5-C30의 사이클로알킬티오기, 치환된 또는 비치환된 C6-C30의 아릴티오기  
비치환 또는 치환된 C6-C20의 아릴알킬티오기, 치환된 또는 비치환된 C4-C30의 헤테로아릴티오기, 비치환 또는 치환된 C4-C20의 헤테로  
아릴알킬티오기; 치환된 또는 비치환된 C1-C30의 알킬아민기, 치환된 또는 비치환된 C1-C30의 알케닐아민기, 치환된 또는 비치환된 C1-C30  
의 알키닐아민기, 치환된 또는 비치환된 C2-C30의 카르보닐알킬아민기, 치환된 또는 비치환된 C1-C30의 티오알킬아민기, 치환된 또는 비치  
환된 C1-C30의 치환된 또는 비치환된 C1-C30의 하이드록시알킬아민기, 치환된 또는 비치환된 C1-C30의 알킬실릴아민기, 치환된 또는 비치  
환된 C1-C30의 아미노알킬아민기, 치환된 또는 비치환된 C1-C30의 아미노알킬티오알킬아민기, 치환된 또는 비치환된 C5-C30의 사이클로알  
킬아민기, 치환된 또는 비치환된 C5-C30의 헤테로사이클로알킬아민기, 치환된 또는 비치환된 C6-C30의 아릴아민기, 비치환 또는 치환된 C6  
-C20의 아릴알킬아민기, 치환된 또는 비치환된 C4-C30의 헤테로아릴아민기, 비치환 또는 치환된 C4-C20의 헤테로아릴알킬아민기;로 이루어  
진 군으로부터 선택되고,

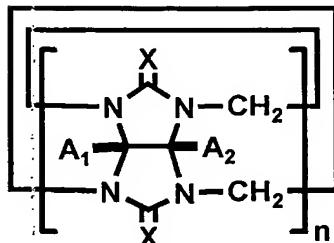
나머지의 A<sub>1</sub>과 A<sub>2</sub>는 수소(H)이고, X는 X는 O, S 또는 NH이고, n은 4 내지 20의 정수이다.

본 발명의 두 번째 기술적 과제는 화학식 5로 표시되는 하이드록시쿠커비투릴의 알킬화 반응 또는 카르복실화 반응을 실시하는 것을 특징으로  
하는 화학식 1로 표시되는 하이드록시쿠커비투릴 또는 그 유도체의 제조방법에 의하여 이루어진다.

화학식 5



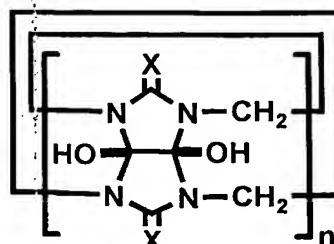
<화학식 1>



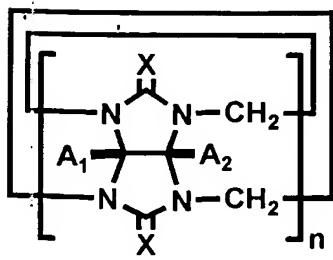
상기식 중, A<sub>1</sub>은 OR<sub>1</sub>이고, A<sub>2</sub>는 OR<sub>2</sub>이고, X는 O, S 또는 NH이고, R<sub>1</sub>과 R<sub>2</sub>는 서로 관계없이 수소, 치환된 또는 비치환된 C1-C30의 알킬기,  
치환된 또는 비치환된 C1-C30의 알케닐기, 치환된 또는 비치환된 C1-C30의 카르보닐알킬기, 치  
환된 또는 비치환된 C1-C30의 티오알킬기, 치환된 또는 비치환된 C1-C30의 알킬티올기, 치환된 또는 비치환된 C1-C30의 알콕시기, 치환된  
또는 비치환된 C1-C30의 하이드록시알킬기, 치환된 또는 비치환된 C1-C30의 알킬실릴기, 치환된 또는 비치환된 C1-C30의 아미노알킬기, 치  
환된 또는 비치환된 C1-C30의 아미노알킬티오알킬기, 치환된 또는 비치환된 C5-C30의 사이클로알킬기, 치환된 또는 비치환된 C5-C30의 헤  
테로사이클로알킬기, 치환된 또는 비치환된 C6-C30의 아릴기, 비치환 또는 치환된 C6-C20의 아릴알킬기, 치환된 또는 비치환된 C4-C30의  
헤테로아릴기, 비치환 또는 치환된 C4-C20의 헤테로아릴알킬기로 이루어진 군으로부터 선택되고, n은 4 내지 20의 정수이다.

본 발명의 두 번째 기술적 과제는 또한, 하기 화학식 5로 표시되는 하이드록시쿠커비투릴을 티올 화합물과 반응하는 것을 특징으로 하는 화학식  
1로 표시되는 하이드록시쿠커비투릴 또는 그 유도체의 제조방법에 의하여 이루어진다.

<화학식 5>



<화학식 1>

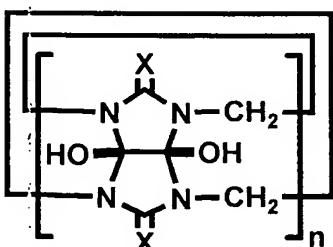


상기식중, A<sub>1</sub>는 SR<sub>1</sub>이고, A<sub>2</sub>는 SR<sub>2</sub>이고, X는 O, S 또는 NH이고, R<sub>1</sub>과 R<sub>2</sub>

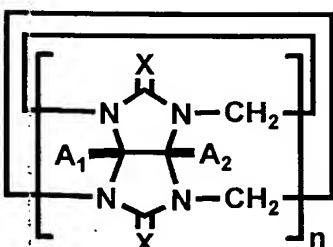
<sub>2</sub>는 서로 관계없이 수소, 치환된 또는 비치환된 C1-C30의 알킬기, 치환된 또는 비치환된 C1-C30의 알케닐기, 치환된 또는 비치환된 C2-C30의 카르보닐알킬기, 치환된 또는 비치환된 C1-C30의 티오알킬기, 치환된 또는 비치환된 C1-C30의 알킬티올기, 치환된 또는 비치환된 C1-C30의 알콕시기, 치환된 또는 비치환된 C1-C30의 하이드록시알킬기, 치환된 또는 비치환된 C1-C30의 알킬실릴기, 치환된 또는 비치환된 C1-C30의 아미노알킬기, 치환된 또는 비치환된 C1-C30의 아미노알킬티오알킬기, 치환된 또는 비치환된 C5-C30의 사이클로알킬기, 치환된 또는 비치환된 C5-C30의 해테로사이클로알킬기, 치환된 또는 비치환된 C6-C30의 아릴기, 비치환 또는 치환된 C6-C20의 아릴알킬기, 치환된 또는 비치환된 C4-C30의 해테로아릴기, 비치환 또는 치환된 C4-C20의 해테로아릴알킬기로 이루어진 군으로부터 선택되고, n은 4 내지 20의 정수이다.

본 발명의 두 번째 기술적 과제는 또한 화학식 5로 표시되는 하이드록시쿠커비투릴을 아민 화합물과 반응하는 것을 특징으로 하는 화학식 1로 표시되는 하이드록시쿠커비투릴 또는 그 유도체의 제조방법에 의하여 이루어진다.

<화학식 5>



<화학식 1>



상기식중, A<sub>1</sub>는 NHR<sub>1</sub>이고, A<sub>2</sub>는 NHR<sub>2</sub>이고, X는 O, S 또는 NH이고, R<sub>1</sub>과 R<sub>2</sub>는 서로 관계없이 수소, 치환된 또는 비치환된 C1-C30의 알킬기, 치환된 또는 비치환된 C1-C30의 알케닐기, 치환된 또는 비치환된 C1-C30의 알키닐기, 치환된 또는 비치환된 C2-C30의 카르보닐알킬기, 치환된 또는 비치환된 C1-C30의 티오알킬기, 치환된 또는 비치환된 C1-C30의 알킬티올기, 치환된 또는 비치환된 C1-C30의 알콕시기, 치환된 또는 비치환된 C1-C30의 하이드록시알킬기, 치환된 또는 비치환된 C1-C30의 알킬실릴기, 치환된 또는 비치환된 C1-C30의 아미노알킬기, 치환된 또는 비치환된 C1-C30의 아미노알킬티오알킬기, 치환된 또는 비치환된 C5-C30의 사이클로알킬기, 치환된 또는 비치환된 C5-C30의 해테로사이클로알킬기, 치환된 또는 비치환된 C6-C30의 아릴기, 비치환 또는 치환된 C6-C20의 아릴알킬기, 치환된 또는 비치환된 C4-C30의 해테로아릴기, 비치환 또는 치환된 C4-C20의 해테로아릴알킬기로 이루어진 군으로부터 선택되고, n은 4 내지 20의 정수이다.

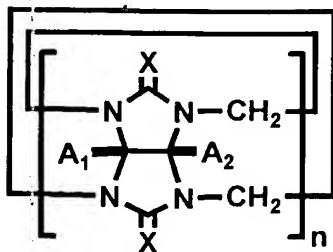
본 발명의 세번째 기술적 과제는 상술한 하이드록시쿠커비투릴 또는 그 유도체를 이온선택성 물질로 채용하는 것을 특징으로 하는 이온 센서에 의하여 이루어진다.

이하, 본 발명을 상세하게 설명하기로 한다.

본 발명의 하이드록시쿠커비투릴 또는 그 유도체는 하기 화학식 1로 표시된다.

<화학식 1>

BEST AVAILABLE COPY

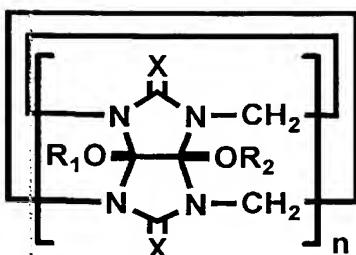


상기식 중, n개의 A<sub>1</sub>과 n개의 A<sub>2</sub>중의 적어도 하나는, 하이드록시기 또는 치환된 또는 비치환된 C1-C30의 알킬옥시기, 치환된 또는 비치환된 C1-C30의 알케닐옥시기, 치환된 또는 비치환된 C1-C30의 알카닐옥시기, 치환된 또는 비치환된 C2-C30의 카르보닐알킬옥시기, 치환된 또는 비치환된 C1-C30의 티오알킬옥시기, 치환된 또는 비치환된 C1-C30의 알킬티올옥시기, 치환된 또는 비치환된 C1-C30의 하이드록시알킬옥시기, 치환된 또는 비치환된 C1-C30의 알카닐티오알킬옥시기, 치환된 또는 비치환된 C1-C30의 알카닐티오기, 치환된 또는 비치환된 C1-C30의 아미노알킬옥시기, 치환된 또는 비치환된 C1-C30의 아미노알카닐옥시기, 치환된 또는 비치환된 C5-C30의 사이클로알킬옥시기, 치환된 또는 비치환된 C5-C30의 헤테로사이클로알킬옥시기, 치환된 또는 비치환된 C6-C30의 아릴옥시기, 비치환 또는 치환된 C6-C20의 아릴알킬옥시기, 치환된 또는 비치환된 C4-C30의 헤테로아릴옥시기, 비치환 또는 치환된 C4-C20의 헤�테로아릴알킬옥시기; 치환된 또는 비치환된 C1-C30의 알킬티오기, 치환된 또는 비치환된 C1-C30의 알케닐티오기, 치환된 또는 비치환된 C2-C30의 카르보닐알킬티오기, 치환된 또는 비치환된 C1-C30의 티오알킬티오기, 치환된 또는 비치환된 C1-C30의 치환된 또는 비치환된 C1-C30의 하이드록시알킬티오기, 치환된 또는 비치환된 C1-C30의 알카닐실릴티오기, 치환된 또는 비치환된 C1-C30의 아미노알킬티오기, 치환된 또는 비치환된 C1-C30의 아미노알카닐티오기, 치환된 또는 비치환된 C5-C30의 사이클로알킬티오기, 치환된 또는 비치환된 C5-C30의 헤�테로사이클로알킬티오기, 치환된 또는 비치환된 C6-C30의 아릴티오기, 비치환 또는 치환된 C6-C20의 아릴알킬티오기, 치환된 또는 비치환된 C4-C30의 헤�테로아릴티오기, 비치환 또는 치환된 C4-C20의 헤�테로아릴알킬티오기; 치환된 또는 비치환된 C1-C30의 알킬아민기, 치환된 또는 비치환된 C1-C30의 알케닐아민기, 치환된 또는 비치환된 C1-C30의 알카닐아민기, 치환된 또는 비치환된 C1-C30의 치환된 또는 비치환된 C1-C30의 하이드록시알킬아민기, 치환된 또는 비치환된 C1-C30의 알카닐실릴아민기, 치환된 또는 비치환된 C1-C30의 아미노알킬아민기, 치환된 또는 비치환된 C1-C30의 아미노알카닐아민기, 치환된 또는 비치환된 C5-C30의 사이클로알킬아민기, 치환된 또는 비치환된 C5-C30의 헤�테로사이클로알킬아민기, 치환된 또는 비치환된 C6-C30의 아릴아민기, 비치환 또는 치환된 C6-C20의 아릴알킬아민기, 치환된 또는 비치환된 C4-C30의 헤�테로아릴아민기, 비치환 또는 치환된 C4-C20의 헤�테로아릴알킬아민기;로 이루어진 군으로부터 선택되고,

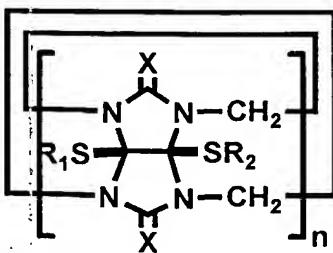
나머지의 A<sub>1</sub>과 A<sub>2</sub>는 수소(H)이고, X는 O, S 또는 NH이고, n은 4 내지 20의 정수이다.

상기 화학식 1의 하이드록시쿠커비투릴 및 그 유도체의 예로서, 하기 화학식 2 내지 4로 표시되는 화합물을 들 수 있다.

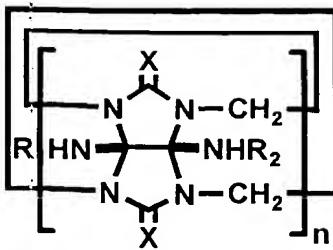
화학식 2



화학식 3



화학식 4



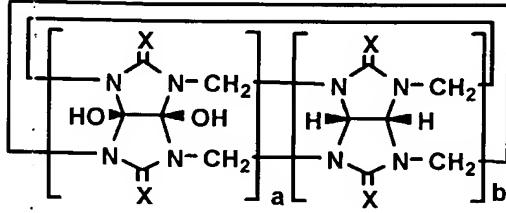
상기식 중, R<sub>1</sub>과 R<sub>2</sub>

BEST AVAILABLE COPY

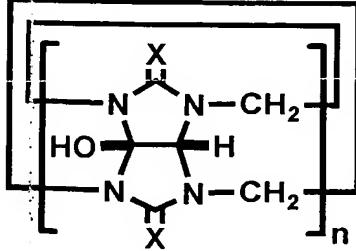
는 서로 관계없이 수소, 치환된 또는 비치환된 C1-C30의 알킬기, 치환된 또는 비치환된 C1-C30의 알케닐기, 치환된 또는 비치환된 C1-C30의 알킬티올기, 치환된 또는 비치환된 C1-C30의 카르보닐알킬기, 치환된 또는 비치환된 C1-C30의 티오알킬기, 치환된 또는 비치환된 C1-C30의 알킬실릴기, 치환된 또는 비치환된 C1-C30의 아미노알킬기, 치환된 또는 비치환된 C1-C30의 아미노알케닐기, 치환된 또는 비치환된 C5-C30의 사이클로알킬기, 치환된 또는 비치환된 C5-C30의 헤테로사이클로알킬기, 치환된 또는 비치환된 C6-C30의 아릴기, 비치환 또는 치환된 C6-C20의 아릴알킬기, 치환된 또는 비치환된 C4-C30의 헤테로아릴기, 비치환 또는 치환된 C4-C20의 헤테로아릴알킬기로 이루어진 군으로부터 선택되고, X는 O, S 또는 NH이고, n은 4 내지 20의 정수이다.

상기 화학식 1로 표시되는 하이드록시쿠커비투릴 및 그 유도체의 구체적인 예로는 상술한 화학식 2 내지 4의 화합물을 이외에, 화학식 8-11로 표시되는 화합물도 있다.

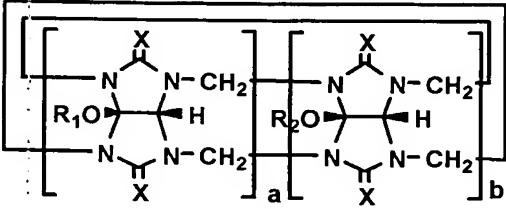
화학식 8



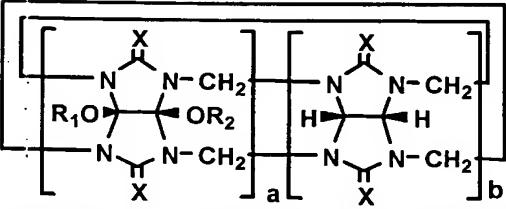
화학식 9



화학식 10



화학식 11



상기식중, X, n, R<sub>1</sub> 및 R<sub>2</sub>은 상술한 바와 같고, a와 b의 합은 4 내지 20이다.

본 발명의 화학식 1의 하이드록시쿠커비투릴 및 그 유도체중 특히 하기 화합물들이 바람직하다.

상기 화학식 2 내지 4에서, n은 5 내지 10, R<sub>1</sub>과 R<sub>2</sub>가 서로 독립적으로 수소, 부틸기, 알킬기(프로필렌기), 프로피닐기, C1-C30 알킬옥시카르보닐기, C1-C30의 알킬카르보닐기 또는 C1-C30의 아미노알킬기인 화합물을 들 수 있다.

본 발명의 화학식 5로 표시되는 하이드록시쿠커비투릴은 하이드록시기를 갖고 있어서 이들의 알킬화반응 및 카르복실화반응 등을 통해서 각종 치환체들을 쉽게 도입할 수 있기 때문에 그의 적용분야는 매우 광범위하다.

상기의 하이드록시쿠커비투릴을 이용하여 하이드록시기에 치환체를 도입한 화합물의 예로는, 화학식 2 내지 4에서 X=O, n=5~8, R<sub>1</sub>과 R<sub>2</sub>는 동일하게 부틸기인 화합물들, X=O, n=5~8, R<sub>1</sub>=R<sub>2</sub>=알릴기인 화합물, X=O, n=5~8, R<sub>1</sub>=R<sub>2</sub>

=아세틸(카르보닐메틸기)인 화합물들을 들 수 있다.

상술한 화합물들은 물에 대한 용해도가 좋을 뿐 아니라, 유기용매인 디메틸설폐사이드, 클로로포름, 메틸렌클로라이드, 메탄올에 대한 용해도가 우수하다.

본 발명에서 사용되는 치환기인 비치환된 C1-C30의 알킬기의 구체적인 예로는 메틸, 에틸, 프로필, n-부틸, iso-부틸, sec-부틸, 펜틸, iso-아밀, 헥실, 도데신, 헥사데신 등을 들 수 있고, 상기 알킬기 중 하나 이상의 수소 원자는 할로겐 원자, 하드록시기, 나트로기, 시아노기, 아미노기, 아미디노기, 하드라진, 하드라존, 카르복실기나 그의 염, 슬픈산기 또는 그의 염, 인산 또는 그의 염, 또는 C1-C20의 알킬기, 알케닐기, 알키닐기, C1-C20의 헤테로알킬기, C6-C20의 아릴기, C6-C20의 아릴알킬기, C6-C20의 헤테로아릴기, 또는 C6-C20의 헤테로아릴알킬기로 치환될 수 있다.

본 발명에서 사용하는 치환기인 C1-C30의 알케닐기 또는 알키닐기는 상기 정의된 바와 같은 알킬기의 중간이나 맨 끝단에 탄소 이중 결합이나 삼중결합을 함유하고 있는 것을 의미한다. 예로서는 에틸렌, 프로필렌, 부틸렌, 헥실렌, 아세틸렌 등이 있다. 이를 알케닐기나 알키닐기 중 적어도 하나 이상의 수소원자는 할로겐원자, 하드록시기, 나트로기, 시아노기, 아미노기, 아미디노기, 하드라진, 하드라존, 카르복실기나 그의 염, 슬픈산기나 그의 염, 인산이나 그의 염, 또는 C1-C20의 알킬기, 알케닐기, 알키닐기, C1-C20의 헤테로알킬기, C6-C20의 아릴기, C6-C20의 아릴알킬기, C6-C20의 헤�테로아릴기, 또는 C6-C20의 헤테로아릴알킬기로 치환될 수 있다.

본 발명에서 사용하는 치환기인 C2-C30의 카르보닐알킬기는 본 발명에서 사용하는 치환기인 C2-C30의 카르보닐알킬기의 구체적인 예로는 아세틸기(카르보닐메틸기), 부티릴기(카르보닐프로필), 옥타노일기(카르보닐헥실), 도데카노일기(카르보닐운데실) 등이 있다. 상기 카르보닐알킬기 중 하나 이상의 수소 원자는 상기 C1-C30의 알킬기에서 수소 원자와 마찬가지로 각종 치환기로 치환될 수 있다.

본 발명에서 사용하는 치환기인 C1-C30의 티오알킬기는 티오부틸기, 티오옥틸기, 티오프로필기 등이 있다. C1-C30의 티오알킬기 중의 수소 원자는 상기 C1-C30의 알킬기에서 수소 원자와 마찬가지로 각종 치환기로 치환될 수 있다.

본 발명에서 사용하는 치환기인 C1-C30의 알킬티올기는 부틸티올기, 프로필티올기, 옥틸티올기 등이 있고, C1-C30의 알킬티올기 중의 수소 원자는 상기 C1-C30의 알킬기에서 수소 원자와 마찬가지로 각종 치환기로 치환될 수 있다.

본 발명에서 사용하는 치환기인 C1-C30의 하이드록시알킬기는 하이드록시에틸기, 하이드록시부틸기 등이 있고, 상기 하이드록시알킬기 중의 수소 원자는 상기 C1-C30의 알킬기에서 수소 원자와 마찬가지로 각종 치환기로 치환될 수 있다.

본 발명에서 사용하는 치환기인 C1-C30의 알킬실릴기는 트리에톡시실릴프로피오닐기 등이 있고, 알킬실릴기 중의 수소 원자는 상기 C1-C30의 알킬기에서 수소 원자와 마찬가지로 각종 치환기로 치환될 수 있다.

본 발명에서 사용하는 치환기인 C1-C30의 아미노알킬기는 아미노에틸기, 아미노부틸기 또는 아미노프로필기가 있고, 상기 아미노알킬기 중 수소 원자는 상기 C1-C30의 알킬기에서 수소 원자와 마찬가지로 각종 치환기로 치환될 수 있다.

본 발명에서 사용하는 치환기인 사이클로알킬기는 탄소원자수 5 내지 30의 1가 모노사이클로알킬기를 의미하며, 구체적인 예로서 사이클로헥실기, 사이클로펜틸기 등을 들 수 있다. 상기 사이클로알킬기 중 적어도 하나 이상의 수소원자는 상기 C1-C30의 알킬기에서 수소 원자와 마찬가지로 각종 치환기로 치환될 수 있다.

본 발명에서 사용하는 헤테로사이클로알킬기는 N, O, P 또는 S 중에서 선택된 1, 2 또는 3개의 헤테로원자를 포함하고, 나머지 고리원자가 C인 고리원자수 5 내지 30의 1가 모노사이클로알킬기를 의미하며, 이의 구체적인 예로는 피페리딜기 또는 테트라하이드로퓨란기가 있다. 상기 헤테로사이클로알킬기 중 수소 원자는 상기 C1-C30의 알킬기에서 수소 원자와 마찬가지로 각종 치환기로 치환될 수 있다.

본 발명에서 사용하는 치환기인 아릴기는 단독 또는 조합하여 사용되어, 하나 이상의 고리를 포함하는 탄소원자수 6 내지 30개의 카보사이클 방향족 시스템을 의미하며 상기 고리를 펜던트 방법으로 함께 부착되거나 또는 융합될 수 있다. 아릴이라는 용어는 페닐, 나프틸, 테트라하이드로나프틸, 인단 및 비페닐(biphenyl)과 같은 방향족 라디칼을 포함한다. 더욱 바람직한 아릴은 페닐이나 나프틸이다. 상기 아릴기는 하드록시, 할로, 할로알킬, 나트로, 시아노, 알콕시 및 저급 알킬아미노와 같은 치환기를 가질 수 있다. 또한 상기 아릴기 중 하나 이상의 수소원자는 상기 C1-C30의 알킬기에서 수소 원자와 마찬가지로 각종 치환기로 치환될 수 있다.

상기 아릴알킬기는 상기 정의된 바와 같은 아릴기에서 수소원자 중 일부가 저급알킬, 예를 들어 메틸, 에틸, 프로필기 등으로 치환된 것을 의미한다. 예를 들어 벤질기 등이 있다. 상기 아릴알킬기 중 하나 이상의 수소 원자는 상기 C1-C30의 알킬기에서 수소 원자와 마찬가지로 각종 치환기로 치환될 수 있다.

상기 헤테로아릴기는 N, O, P 또는 S 중에서 선택된 1, 2 또는 3개의 헤테로원자를 포함하고, 나머지 고리원자가 C인 고리원자수 6 내지 30의 1가 모노사이클릭 또는 비사이클릭 방향족을 의미한다. 또한, 상기 용어는 고리내 헤테로원자가 산화되거나 사원화되어, 예를 들어 N-옥사이드 또는 4차 염을 형성하는 1가 모노사이클릭 또는 비사이클릭 방향족을 의미한다. 대표적인 예로는 티에닐, 벤조티에닐, 피리딜, 피라지닐, 피리미디닐, 피리다지닐, 퀴놀리닐, 퀴녹살리닐, 이미다졸릴, 푸라닐, 벤조푸라닐, 티아졸릴, 이속사졸릴, 벤조이속사졸릴, 벤조이미다졸릴, 트리아졸릴, 피라졸릴, 피롤릴, 인돌릴, 2-피리도닐, 4-피리도닐, N-알킬-2-피리도닐, 피라지노닐, 피리다지노닐, 피리미디노닐, 옥사졸로닐, 및 이들의 상용하는 N-옥사이드(예를 들어, 피리딜 N-옥사이드, 퀴놀리닐 N-옥사이드), 이들의 4차 염 등을 포함하지만 이에 한정되지 않는다. 상기 헤�테로아릴기 중 하나 이상의 수소 원자는 상기 C1-C30의 알킬기에서 수소 원자와 마찬가지로 각종 치환기로 치환될 수 있다.

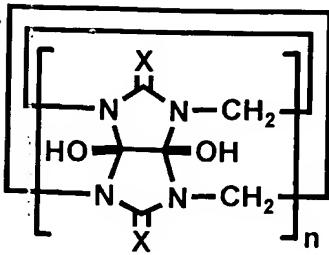
상기 헤�테로아릴알킬기는 상기 헤�테로아릴기의 수소원자 일부가 알킬기로 치환된 것을 의미한다. 상기 헤�테로아릴알킬기 중 하나 이상의 수소원자는 상기 C1-C30의 알킬기에서 수소 원자와 마찬가지로 각종 치환기로 치환될 수 있다.

본 발명에서 사용되는 치환기인 알킬렌기의 정의는 각각 상기 알킬기의 정의와 같으며, 단지 최종 말단에 연결되는 것이 아니라 화합물의 결합의 중간부에 삽입되는 형태라는 것만 다르다.

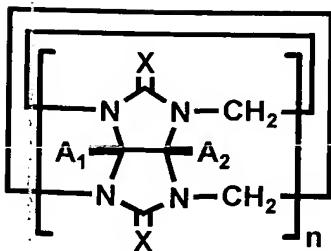
이하, 본 발명에 따른 화학식 1로 표시되는 하이드록시쿠커비투릴 및 그 유도체의 제조방법을 살펴보기로 한다.

화학식 1의 하이드록시쿠커기부릴 또는 그 유도체중, A<sub>1</sub> 및 A<sub>2</sub>가 각각 OR<sub>1</sub> 및 OR<sub>2</sub>인 화합물 즉, 화학식 2의 화합물을 화학식 5로 표시되는 하이드록시쿠커비투릴의 알킬화 반응 또는 카르복실화 반응을 통하여 얻을 수 있다.

<화학식 5>



&lt;화학식 1&gt;

상기식 중, X, R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> 및 n은 상술한 바와 같다.

상기 알킬화 반응에서는 C1-C30 알킬 알콜, C1-C30 알킬 할라이드, C1-C30 알케닐 할라이드, C1-C30의 알키닐 할라이드로 이루어진 군으로부터 선택된 할로겐화물과 C1-C30의 무수알킬카르복실산을 사용한다. 그리고 이들의 함량은 화학식 5로 표시되는 하이드록시쿠커비투릴 1몰을 기준으로 하여 1 내지 60 몰을 사용하는 것이 바람직하다.

상기 알킬화 반응에 필요한 알킬 할라이드로는 메틸 요오다이드, 에틸 요오다이드, 부틸 브로마이드, 그 혼합물을 사용하며, 상기 알케닐 할라이드로는 알킬브로마이드, 부테닐요오드, 그 혼합물을 사용하여, 알키닐 할라이드로는 프로피닐 브로마이드 및 헥시닐 브로마이드, 그 혼합물을 사용한다.

상기 카르복실화 반응에서 요구되는 무수알킬카르복실산으로는 무수아세트산, 무수부티릭산, 무수도데실산 등이며 또는 그 혼합물을 등을 사용한다.

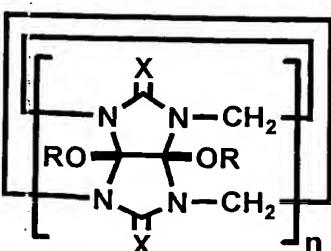
상기 알킬화 반응 또는 카르복실화 반응시에는 트리에틸아민, 수산화칼륨, 포타슘카보네이트, 수소화나트륨중에서 선택된 하나 이상의 염기를 사용할 수 있다. 이 염기의 함량은 화학식 1로 표시되는 하이드록시쿠커비투릴 1몰을 기준으로 하여 1 내지 60 몰이다.

만약 상기 화학식 1에서 R<sub>1</sub>과 R<sub>2</sub>가 상이하게 도입된 하이드록시쿠커비투릴 유도체를 합성하고자 할 때에는 알킬 할라이드, 알케닐 할라이드 및 무수알킬카르복실산을 각각 2종씩을 함께 사용하거나 사용된 할라이드, 무수알킬카르복실산의 함량을 조절하여 2회에 걸쳐 반응시킨다.

상기 알킬화 반응 및 카르복실화 반응에서 사용되는 용매는 하이드록시쿠커비투릴을 용해시킬 수 있는 것이라면 모두 다 사용가능하며, 구체적인 예로서 디메틸설포사이드(DMSO), 디메틸포르아마이드(DMF) 등을 사용한다. 그리고 상기 알킬화 반응 및 카르복실화 반응의 반응온도는 사용되는 반응물질의 종류에 따라 가변적이나, 0 내지 100°C에서 실시한다.

화학식 12로 표시되는 하이드록시쿠커비투릴 및 그 유도체는 화학식 5로 표시되는 하이드록시쿠커비투릴을 염기 존재하에서 C1-C30의 알킬 할라이드와 같은 할로겐화물과 반응시킴으로써 제조할 수 있다.

화학식 12

상기식 중, R은 R<sub>1</sub>의 정의와 같다.

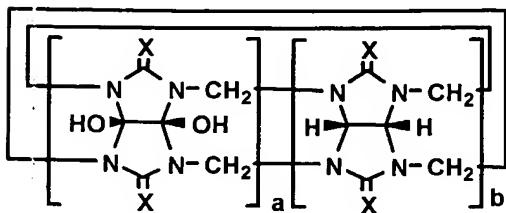
상기 화학식 13으로 표시되는 하이드록시쿠커비투릴 및 그 유도체는 화학식

BEST AVAILABLE COPY

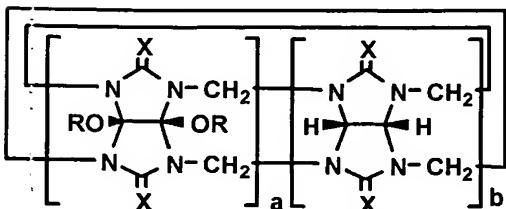
C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub>의 알킬 할라이드와 반응시킴으로써 제조할 수 있다.

8로 표시되는 하이드록시 쿠커비투릴 유도체를 염기 존재하에서

<화학식 8>



화학식 13



상기식중, R은 상술한 R<sub>1</sub>의 정의와 같고, 수소인 경우만 제외하며, X와 a, b는 상술한 바와 같다.

상기 알킬 할라이드는 메틸요오드, 부틸브로마이드로 이루어진 군으로부터 선택된 하나이이고, 상기 염기가 수산화칼륨, 트리에틸아민, 포타슘카보네이트, 수소화나트륨 등을 사용한다. 그리고 할라이드 및 염기의 함량은 하이드록시쿠커비투릴 및 그 유도체 1몰을 기준으로 하여 각각 8내지 60몰, 8내지 60몰을 사용한다. 그리고 용매로는 디메틸설폐사이드, 디메틸포름아미드 등을 사용한다. 상기 알킬화 반응의 반응온도는 반응물질의 종류에 따라 가변적이나, 0-100°C에서 실시한다.

상기 화학식 2에서 R<sub>1</sub> 및 R<sub>2</sub>가 알릴기(allyl group)인 경우, 화학식 6으로 표시되는 화합물과 반응하는 단계를 더 거치면 화학식 2의 화합물(R<sub>1</sub>과 R<sub>2</sub>가 모두 -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>SR'Y인 경우)을 얻을 수 있다.

화학식 6

HS-R'-Y

상기식중, R'은 C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>의 알킬렌기이고, Y는 -COOH, -NH<sub>2</sub>, OH 또는 SH 이다.

상기 반응조건은 특별하게 제한되는 것은 아니지만, 바람직하게는 자외선 등을 이용한 광 조사 반응에 의하여 이루어진다.

상기 화학식 6의 화합물의 구체적인 예로서, HSCH<sub>2</sub>COOH, HSCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>

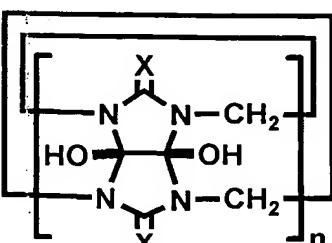
등이 있다.

또한, 상기 화학식 2에서 R<sub>1</sub> 및 R<sub>2</sub>가 알릴기(allyl group)인 경우, 오존을 통한 산화반응과 NaBH<sub>4</sub>를 이용한 환원반응을 실시하면 화학식 2의 화합물(R<sub>1</sub> 및 R<sub>2</sub>

가 모두 -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH)을 얻을 수 있다.

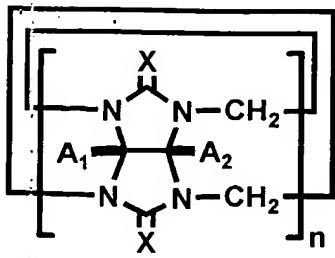
화학식 1의 하이드록시쿠커비투릴 또는 그 유도체중, A<sub>1</sub> 및 A<sub>2</sub>가 각각 SR<sub>1</sub> 및 SR<sub>2</sub>인 화합물 즉, 화학식 3의 화합물은 화학식 5로 표시되는 하이드록시쿠커비투릴과 티올 화합물과의 반응을 통하여 제조할 수 있다.

<화학식 5>



화학식 1>

REST AVAILABLE COPY



상기식중,  $A_1$ 은  $SR_1$ 이고,  $A_2$ 는  $SR_2$ 이고,

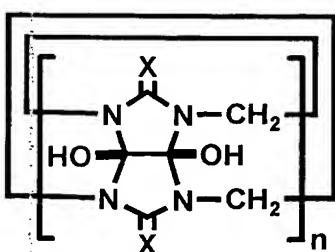
$X$ ,  $R_1$  및  $R_2$ 는 상술한 바와 같다.

상기 반응시, 포름산, 염산, 황산 또는  $p$ -톨루엔솔폰산 등과 같은 산을 함께 사용할 수 있다.

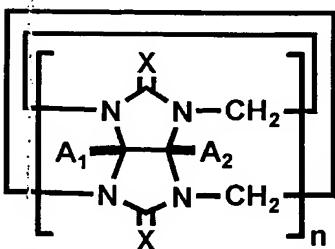
상기 티올 화합물은 C1-C20의 알킬 티올, C6-C30의 아릴 티올, C1-C30의 하이드록시알킬티올, 또는 C1-C30의 카르복실산이 치환된 알킬 티올로서, 이들의 구체적인 예로는 벤젠티올, 브로필티올 등이 있다. 이의 함량은 화학식 5로 표시되는 화합물 1 몸을 기준으로 하여 30 내지 80몰을 사용한다.

화학식 1의 하이드록시쿠커비투릴 또는 그 유도체중,  $A_1$  및  $A_2$ 가 각각  $NR_1$  및  $NR_2$ 인 화합물 즉, 화학식 4의 화합물은 화학식 5로 표시되는 하이드록시쿠커비투릴과 아민 화합물과의 반응을 통하여 제조할 수 있다.

<화학식 5>



<화학식 1>



상기식중,  $A_1$ 은  $NHR_1$ 이고,  $A_2$ 는  $NHR_2$ 이고,  $X$ ,  $R_1$ ,  $R_2$  및  $n$ 은 상술한 바와 같다.

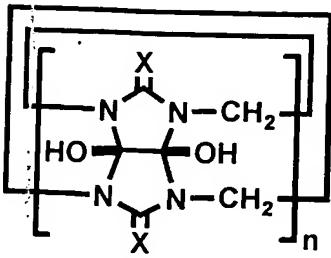
상기 반응시, 포름산, 염산, 황산 또는  $p$ -톨루엔솔폰산 등과 같은 산을 사용할 수 있다. 이의 함량은 화학식 1의 화합물 1 몸을 기준으로 하여 30 내지 80 몸을 사용한다.

상기 아민 화합물은 C1-C30의 알킬아민, C6-C30의 아릴 아민, C1-C30의 하이드록시알킬아민 또는 C1-C30의 카르복실산이 치환된 알킬아민중에서 선택된 하나로서, 이의 구체적인 예로는 프로필아민, 아닐린 등이 있다. 이 아민 화합물의 함량은 화학식 1의 화합물 1 몸을 기준으로 하여 30 내지 80 몸을 사용한다.

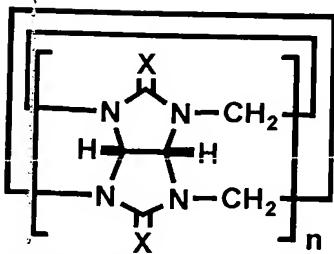
상기 화학식 5로 표시되는 하이드록시쿠커비투릴은, 화학식 7로 표시되는 쿠커비투릴의 산화반응을 거쳐 얻어진다.

<화학식 5>

BEST AVAILABLE COPY



화학식 7



상기식중, X는 O, S 또는 NH이고, n은 4 내지 20의 정수이다.

상기 산화반응은  $O_3$ ,  $K_2Cr_2O_7$ ,  $Na_2Cr_2O$

7.  $KMnO_4$ ,  $NaIO_4$ ,  $Pb(OC(=O)CH_3)_2$ ,  $RuO_4$ ,  $H_2O_2$ ,  $PtCl_3$ ,  $CrO_3$ ,  $(C_5H_5NH)_2$

$Cr_2O_7$  (PDC), 피리디움클로로크로메이트(PCC),  $NaClO_2$ ,  $Hg(OC(=O)CH_3)_2$ ,  $(NH_4)_2S_2O_8$ ,  $K_2$

$S_2O_8$ ,  $Na_2S_2O_8$ ,  $NaHSO_5$ ,  $KHSO$

5.  $H_2N_2O_2$ , 시토크롬(Cytochrome) P-450 효소,  $C_6H_5IO$  및  $NaOCl$ 으로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상의 산화제를 이용하여 실시되며, 특히,  $(NH_4)_2S_2O_8$ , K

2  $S_2O_8$  또는  $Na_2S_2O_8$ 을 이용하는 것이 바람직하다. 여기에서 산화제의 함량은 화학식 7의 화합물을 1몰을 기준으로 하여 8 내지 60몰인 것이 바람직하다.

상기 반응의 용매로는 화학식 7의 쿠커비투릴을 용해시킬 수 있는 것이라면 모두 다 사용가능하며, 구체적인 예로서 종류수, 산성의 물 등을 사용한다. 그리고 용매의 함량은 화학식 5의 쿠커비투릴 100 중량부 대비 1,000 내지 100,000 중량부를 사용한다.

상기 산화제로서  $(NH_4)_2S_2O_8$ ,  $K_2S_2O$

8. 또는  $Na_2S_2O_8$ 을 사용하는 경우, 산화반응의 반응온도는 25 내지 100°C인 것이 바람직하다. 만약 반응온도가 100°C를 초과하면 부생물이 많이 생성되고, 25°C 미만이면 반응이 너무나 느려서 바람직하지 못하다.

상기 산화반응이 완결되면, 반응 혼합물을 워크-업(work-up)과정을 거치면 하기 화학식 5로 표시되는 하이드록시쿠커비투릴 및 그 유도체를 얻을 수 있다.

상기 산화반응에 있어서, 산화제의 함량을 적절하게 조절하여 화학식 5의 하이드록시쿠커비투릴 유도체이외에 상술한 화학식 8 및 9의 화합물과 같은 부분적으로 산화된 하이드록시쿠커비투릴 유도체를 얻을 수 있다.

상기 과정에 따라 얻어진 화학식 5의 화합물, 화학식 8의 화합물 또는 화학식 9의 화합물을 반응 혼합물로부터 순수한 형태로 분리해내는 워크-업 방법은 다음과 같다.

화학식 5, 8 및 9의 화합물을 함유하는 반응 혼합물을 각각 상온으로 냉각시키고, 여기에 테트라하이드로퓨란, 메탄올 또는 아세톤을 부가하고, 이 결과물을 여과하여 불용성 물질을 제거한다. 이어서, 여액만을 취하고 여기에 메탄을 증기를 확산시키면 각각을 순수 결정 형태로 얻을 수 있다.

본 발명에 따른 화학식 1의 하이드록시쿠커비투릴 및 그 유도체는 사이클로덱스트린을 대체할 수 있는 물질로서, 내부에 4 내지 15 Å의 공洞을 가지고 있어서 벤젠 고리 유도체, 나프탈렌(naphthalene) 유도체, 카보레인(carborane) 유도체, 플러렌(fullerene) 유도체, 페로센(ferrocene) 유도체, 아다만탄(adamantane) 유도체 등과 같은 화합물들을 내포할 수 있다.

아와 같이 화학식 1의 하이드록시쿠커비투릴 및 그 유도체는 다양한 종류와 크기를 갖는 화합물을 포집할 수 있을 뿐만 아니라 분자의 공동 입구에는 루이스 염기 원자들이 위치하고 있어서 특히 전하를 갖는 금속 이온, 유기 금속 이온, 유기 화합물들과 화학결합을 이를 수 있기 때문에 그 응용분야가 매우 광범위하다.

본 발명의 하이드록시쿠커비투릴 및 그 유도체는 예를 들어, 화학식 5로 표시되는 하이드록시쿠커비투릴의 알킬화반응을 통하여 하이드록시기 대신 알킬옥시기 도입하여 다양한 용매에 대해 용해도를 조절 할 수 있고, 특히 고분자 단량체인 알릴기를 도입하면 고분자로 만들어 가스 크로마토그래피(GC) 나 고성능액체크로마토그래피(HPLC) 등의 크로마토그래피 컬럼에 이용할 수 있고, 또한 약물 전달체, 화장품, 식품첨가제 등과 같이 각종 분야에 걸쳐 응용 가능하다. 상술한 분야에서는 지금까지 사이클로덱스트린 유도체들이 널리 사용되고 있고 쿠커비투릴이 사이클로덱스트린 유도체들보다 많은 장점들을 가지고 있음에도 불구하고 실제적으로 응용이 제한되고 있는 주된 이유가 사이클로덱스트린 유도체들과 달리 쿠커비투릴은 변형을 통해 원하는 치환체를 도입할 수 없다는 것이었다. 하지만, 하이드록시쿠커비투릴을 통해 다양한 치환체를 도입할 수 있기 때문에 앞으로 많은 분야에 걸쳐 광범위하게 응용이 가능해진다.

쿠커비투릴 유도체의 응용분야에 대하여 보다 구체적으로 살펴보면, 폐수중의 유기염료 제거, 물 속에 녹아 있는 중금속의 제거, 방사선 폐기물 내의 방사선 동위원소의 제거, 일산화탄소, 이산화탄소, 질소산화물, 황산화물 등과 같은 대기오염물질의 포집 및 제거, 악취 제거, 축산 폐수 및 제철소 폐수의 탈취 및 탈색, 암모늄 이온, 유기아민류 또는 아미노산과 그 유도체, 핵산영기 및 아세틸콜린과 같은 신경전달물질을 인지하는 센서, 알칼리 금속, 알칼리 토금속 및 날이나 수은 같은 중금속이온을 검출하는데 사용되는 이온센서, 고분자 첨가제, 화장품 첨가제, 향기가 나는 증이류나 직물류를 제조할 때의 첨가제, 농약의 첨가제, 의약품 제조시 첨가제, 식품 첨가제, 약물 운반체, 플러렌 및 카보레인 화합물의 분리 및 정제, 크로마토그래피용 컬럼 충진제, 기체 분리막의 첨가제, 각종 화학반응의 촉매 등에 응용이 가능하다.

이하, 화학식 1로 표시되는 하이드록시쿠커비투릴 및 그 유도체를 채용하고 있는 이온센서에 대하여 살펴보기로 한다.

이온 센서는 이온 선택성을 막을 구비하여 이루어지는데, 이 이온 선택성막은 이온선택성 물질, 고분자 지지체, 가소제를 용매에 용해하여 이온 선택성막 형성용 조성물을 제조한 다음, 이로부터 용매를 제거함으로써 제조된다. 그리고 이온 선택성 전극은 상기 이온선택성막을 이용함으로써 제조되며, 이 이온 선택성 전극을 이용하여 통상적인 방법에 따라 이온 센서를 제조할 수 있다.

상기 이온 선택성막 형성용 조성물에서 이온 선택성 물질로서, 화학식 1로 표시되는 하이드록시쿠커비투릴 및 그 유도체를 사용한다. 상기 이온 선택성 물질의 함량은 이온 선택성막 형성용 조성을 100 중량부를 기준으로 하여 0.5 내지 10 중량부인 것이 바람직한데, 이 범위일 때 이온 센서의 효율이 우수하기 때문이다. 그리고 고분자 지지체는 이온선택성 막을 지지하는 역할을 하는 물질로서, 여기에는 폴리비닐클로라이드, 폴리우레탄, 실리콘 러버 등이 사용된다. 이 고분자 지지체의 함량은 이온 선택성막 형성용 조성을 100 중량부를 기준으로 하여 10 내지 90 중량부인 것이 바람직하다.

이온 선택성막 형성용 조성물에서 가소제는 막 가공성을 개선하는 역할을 하며, 여기에는 2-니트로페닐옥틸에테르, 디옥틸 아디페이트, 디옥틸 세바게이트 등이 사용된다. 그리고 가소제의 함량은 이온 선택성막 형성용 조성을 100 중량부를 기준으로 하여 10 내지 70 중량부인 것이 바람직하다.

상기 이온선택성막 형성용 조성물은 경우에 따라서 인지감도 성능을 개선하기 위한 첨가제를 더 포함할 수 있다. 이러한 첨가제의 구체적인 예로는 칼륨 테트라카리스(4-클로로페닐)보레이트, 나트륨 테트라카리스[3,5-비스(1,1,1,3,3-헥사플루오로-2-메톡시-2-프로필)-페닐]보레이트, 칼륨 테트라카리스[3,5-비스(트리플루오로메틸)-페닐]보레이트 등을 사용한다.

상기 과정에 따라 얻어진 이온 센서는 납, 수은, 알칼리토금속, 알칼리금속 등과 같은 중금속을 검출하거나 아세틸콜린, 암모늄 이온, 유기아민류, 아미노산, 핵산영기 등과 같은 유기물을 검출한다.

이하, 본 발명을 하기 실시예를 들어 상세하게 설명하기로 하되, 본 발명이 하기 실시예로만 한정되는 것은 아니다.

<합성예 1> 하이드록시쿠커비[6]투릴 (화학식 2에서, X=O, n=6, R<sub>1</sub>=R<sub>2</sub>=OH)의 합성

화학식 7의 쿠커비투릴(X=O, n=6, R<sub>1</sub>=R<sub>2</sub>=H) 1.0 g과 K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>

3.8 g을 증류수 100 mL에 부가 및 혼합하고, 이 혼합물을 85°C에서 12시간 동안 교반하였다.

상기 반응 혼합물을 상온으로 식힌 후, 여과하여 불용성 물질을 제거한 다음, 여기에 여액과 동일 부피의 테트라하이드로퓨란을 부가하였다.

이어서, 상기 결과물을 여과하여 불용성 고체 물질을 걸러서 제거해내고, 여액만을 취하고 여기에 메탄을 증기로 천천히 확산시켜 무색 결정 상태의 하이드록시쿠커비[6]투릴을 55% 수율로 얻었다.

상기 하이드록시쿠커비[6]투릴을 X-선 결정 회절법에 의하여 분석을 실시하였고, 그 결과는 도 1과 같다.

도 1을 참조하여, 그 내부에 동공을 갖고 있다는 것이 확인되었고, 유기용매를 이용한 용액 조건에서 유기화합물들과 효과적으로 내포착 물을 이룰 수 있다는 것을 알 수 있었다.

<sup>1</sup>H NMR (500 MHz, DMSO): δ= 7.86 (s, 12H), 5.34 (d, J = 14.9 Hz, 12H), 4.43 (d, J = 14.9 Hz, 12H);

<sup>13</sup>C NMR (125 MHz, DMSO): δ = 152.7, 93.8, 40.2.

<합성예 2> 하이드록시쿠커비[5]투릴 (화학식 2에서, X=O, n=5, R<sub>1</sub>=R<sub>2</sub>=OH)의 합성

화학식 7의 쿠커비투릴(X=O, n=6, R<sub>1</sub>=R<sub>2</sub>=H) 대신 화학식 7의 쿠커비투릴(X=O, n=5, R<sub>1</sub>=R<sub>2</sub>=H)를 사용한 것을 제외하고는, 합성예 1과 동일한 방법에 따라 실시하여 하이드록시쿠커비[5]투릴(화학식 2에서, X=O, n=5, R<sub>1</sub>=R<sub>2</sub>=OH)을 약 70% 수율로 합성하였다.

<sup>1</sup>H NMR (500 MHz, DMSO): δ= 8.23 (s, 10H), 5.30 (d, J = 15.1 Hz, 10H), 4.47 (d, J = 15.1 Hz, 10H);

<sup>13</sup>C NMR (125 MHz, DMSO): δ= 152.9, 93.6, 40.4.

<합성예 3> 하이드록시쿠커비[7]투립 (화학식 2에서, X=O, n=7, R<sub>1</sub>=R<sub>2</sub>=OH)의 합성

화학식 7의 쿠커비투릴( $X=O$ ,  $n=6$ ,  $R_1=R_2=H$ ) 대신 화학식 7의 쿠커비투릴( $X=O$ ,  $n=7$ ,  $R_1=R_2=H$ )를 사용한 것을 제외하고는, 합성에 1과 동일한 방법에 따라 실시하여 하이드록시쿠커비[7]투릴(화학식 2에서,  $X=O$ ,  $n=7$ ,  $R_1=R_2=OH$ )을 약 40% 수율로 합성하였다.

<sup>1</sup>H NMR (500 MHz, DMSO): δ = 7.42 (s, 14H), 5.25 (d, J = 15.2 Hz, 14H), 4.29 (d, J = 15.2 Hz, 14H);

<sup>13</sup>C NMR (125 MHz, DMSO): δ = 153.3, 93.5, 40.0.

<합성 예 4> 하이드록시쿠커비[8]투루(화학식 20에서, X=O, n=8, R<sub>1</sub>=R<sub>2</sub>=H)의 합성

화학식 7의 쿠커비투릴( $X=O$ ,  $n=6$ ,  $R_1=R_2=H$ ) 대신 화학식 7의 쿠커비투릴( $X=O$ ,  $n=8$ ,  $R_1=R_2=H$ )를 사용한 것을 제외하고는, 합성에 1과 동일한 방법에 따라 실시하여 하이드록시쿠커비[5]투릴(화학식 2에서,  $X=O$ ,  $n=8$ ,  $R_1=R_2=OH$ )을 양 45% 수율로 합성하였다.

<sup>1</sup>H NMR (500 MHz, DMSO):  $\delta$  = 8.05 (br, 1H), 5.42 (d,  $J$  = 14.9 Hz, 1H), 4.52 (d,  $J$  = 14.9 Hz, 1H);

<sup>13</sup>C NMR (125 MHz, DMSO): δ = 152.7, 93.8, 40.0

<한성예 5>

합성 예 1에 따라 합성한 하이드록시 쿠커비 [6] 투릴(화학식 2에서, X=O, n=6, R<sub>1</sub>=R<sub>2</sub>=OH) 0.1g을 디메틸су�휘사이드(DMSO) 2mI에 용해 시킨 다음, 여기에 무수아세트산 0.2 mL를 부가하였다. 이어서, 상기 반응 혼합물을 트리에틸아민 0.4 mL를 부가하고 이를 상온에서 4시간 동안 반응 시켰다.

그 후, 상기 반응 혼합물에 에틸에테르 8 ml를 가하여 고체를 얻었다. 이렇게 얻어진 고체를 클로로포름으로 수차례 세척해 내어 흰색의 하기 구조선으로 표시되는 메틸옥시카로보닐-하이드록시쿠커비[6]를 얻었다(0.14g, 수율: 98%).

### 상기시중, n은 6입

<sup>1</sup>H NMR (500 MHz, DMSO): δ = 5.57 (d, J = 15.9 Hz, 12H), 4.25 (d, J = 15.9 Hz, 12H), 2.19 (s, 36H)

<합성 예 6> 메틸옥시하이드록시쿠커비[6]투릴 (화학식 2에서, X=O, n=6, R<sub>1</sub>=R<sub>2</sub>=CH<sub>3</sub>)

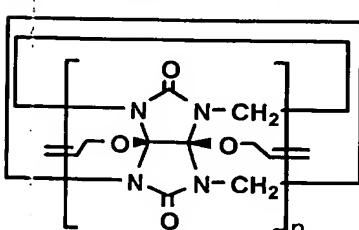
합성 예 1에 따라 합성한 하이드록시쿠커비[6]투릴을 0.1 g를 DMSO에 녹인 후 수소화나트륨 50 mg과 메틸요오드 0.1 mL을 섞은 후 상온에서 3시간동안 교반하였다. 이 반응 혼합물을 에틸에테르를 가하여 고체화시켰다.

상기 과정에 따라 얻어진 고체를 클로로포름으로 씻은 다음, 물과 테트라하이드로푸란 혼합액을 사용하여 추출하여 메틸옥시하이드록시쿠비[6]투릴을 85% 수율로 얻었다.

<sup>1</sup>H NMR (500 MHz, DMSO): δ = 5.51 (d, J = 15.2 Hz, 12H), 4.29 (d, J = 15.2 Hz, 12H), 3.43 (s, 36H)

<합성예 7> 알릴옥시코커비투[5]릴 (화학식 2에서  $X=O$ ,  $n=5$ ,  $R_1=R_2=알릴기)$

합성에 1에 따라 합성된 쿠커비투[5]릴을 0.1g을 DMSO에 녹인 후 수소화나트륨 60mg를 0°C에서 넣고 한시간 후 브롬화알릴을 100mL를 가한후 상온에서 10시간을 교반하였다. 이 반응물에 물을 넣어 생성된 침전물을 물로 세척한 후 1mL의 클로로포름에 녹인 후 2mL의 헥산을 가하여 생성된 침전을 건조하여 알릴옥시쿠커비투[5]릴을 얻었다 (0.12g, 수율 75%).



<sup>1</sup>H NMR (500 MHz, DMSO): δ = 5.68–5.57 (m, 20H), 5.51–5.44 (m, 20H), 4.29 (d, J = 15.2 Hz, 10H), 4.23–4.16 (m, 20H).

<합성예 8> 알릴올시코커비톨[6]릴 (화학식 2에서  $X=O$ ,  $n=6$ ,  $R_1=R_2=\text{알릴기}$ )

클러비틀[5] 및 대신 클러비틀[6]을 사용한 것을 제외하고는, 학생은 7과 동일한 방법에 따라 신시학의 문제물을 학습하였다.

<sup>1</sup>H NMR (500 MHz, DMSO):  $\delta$  = 5.72–5.67 (m, 2H), 5.56–5.50 (m, 2H), 4.29 (*d*,  $J$  = 15.3 Hz, 1H), 4.00–4.03 (m, 2H).

<학성예 9> 알릴 올 시크릿비트[7] 런 (최종신 2에서 3-0, 3-3, 3-0 -알리고)

코커비트[5]를 대신 쿠커비트[3]를 사용할 것을 제안하고는 환경에 고려, 동의한 바법에 따라 시세인의 물건을 판매하는

<sup>1</sup>H NMR (500 MHz, DMSO):  $\delta$  = 5.77, 5.63 (m, 2H), 5.50, 5.42 (s, 2H), 4.95 (d, 1H,  $J$  = 10.5 Hz), 4.85 (d, 1H,  $J$  = 10.5 Hz).

〈한국예 10〉 안령온서코리비트[213] (한국서울특별시 강남구 테헤란로 125) 2019년 10월 10일

쿠커비투[5]릴 대신 쿠커비투[8]을 사용한 것을 제외하고는, 합성에 7과 동일한 방법에 따라 실시하여 목적물을 합성하였다.

<sup>1</sup>H NMR (500 MHz, DMSO): δ = 5.82–5.67 (m, 32H), 5.51–5.45 (m, 32H), 4.19 (d, J = 15.4 Hz, 16H), 4.26–4.24 (m, 32H).

<합성 예 11> 헥사부틸옥시쿠커비투[6]릴 (화학식 2에서, X=O, n=6, R<sub>1</sub>=부틸기, R<sub>2</sub>=수소)

합성 예 1에 따라 합성된 하이드록시쿠커비투[6]릴을 0.1g를 디메틸포름아미드 1mL에 녹인 후 70mg의 수소화 나트륨을 0°C에서 첨가하고, 한 시간 후 부틸브로마이드 100mL를 가한 후, 서서히 온도를 올려서 80°C에서 15시간동안 교반하였다. 이 반응물을 물에 넣어 생성된 침전물을 물로 뺏어주고 물로로 포름으로 추출한 후 컬럼크로마토그래피를 이용하여 분리하여 여섯 개의 하이드록시기가 부틸화된, 화학식 2에서 R<sub>1</sub>은 부틸이고, R<sub>2</sub>는 H이며, X=O이고, n=6인 헥사부틸옥시쿠커비투릴을 합성하였다. (0.09g, 77%)

<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, DMSO) δ: 8.05 (m, 6H), 5.43 (d, J=15.0Hz, 12H), 4.24 (d, J=15.0Hz, 12H), 3.44 (s, 24H), 1.53 (s, 24H), 1.37 (s, 24H), 0.86 (s, 36H).

<합성 예 12> 도데카부틸옥시쿠커비투[6]릴 (화학식 2에서, X=O, n=6, R<sub>1</sub>=R<sub>2</sub>=부틸기)

합성 예 11에서 반응시간을 15시간에서 3일로 늘려 교반한 후 분리하여 화학식 2에서 R<sub>1</sub>과 R<sub>2</sub>가 모두 부틸기인 열두개의 하이드록시기가 모두 알릴화된 도데카부틸옥시쿠커비투[6]릴을 합성하였다.

<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, DMSO) δ: 5.55 (d, J=15.0Hz, 12H), 4.04 (d, J=15.0Hz, 12H), 3.44 (s, 24H), 1.53 (s, 24H), 1.37 (s, 24H), 0.86 (s, 36H).

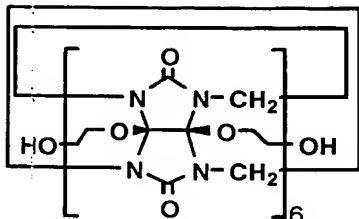
<합성 예 13> 화학식 8의 다이하이드록시쿠커비투[6]릴 (화학식 8에서 X=O, n=6, a=1, b=5)

화학식 7의 쿠커비투[6]릴을 0.1g를 증류수에 넣고, K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>을 0.08g를 넣은 후 85°C에서 8시간동안 교반 후 합성 예 1과 동일한 방법으로 분리하여 화학식 8에서 X=O, n=6이며, a=1이고 b=5로 표시되는 다이하이드록시쿠커비투[6]릴을 합성하였다.

<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, DMSO) δ: 8.05 (m, 2H), 5.53–5.35 (m, 10H), 5.35–5.23 (m, 10H), 4.33–4.24 (m, 10H).

<합성 예 14> 하이드록시에틸옥시쿠커비투[6]릴 (화학식 2에서, X=O, n=6, R<sub>1</sub>=R<sub>2</sub>=하이드록시에틸기)

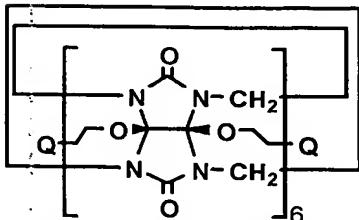
화학식 2에서 R<sub>1</sub>과 R<sub>2</sub>가 모두 알릴인 알릴옥시쿠커비투[6]릴을 0.1g를 메탄을 1mL에 녹인 후 –78°C에서 오존을 출려 주었다. 용액이 파란색으로 변하는 순간 오존을 출려주는 것을 중지시킨 후 10분간 산소를 통과시켰다. NaBH<sub>4</sub>를 0.2g를 넣어준 후 상온으로 올려주었다. 열시간동안 교반한 후, 용매를 증발시키고, 1 mL의 증류수를 가한 후, 양이온교환수지 300 mg, 세라이트 200 mg, 실리카겔 100 mg를 가한 후 30분간 교반 후 필터로 제거하여 남아 있는 수용액에서 물을 증발시키고 얻은 고체를 모은 후 건조시켜 하기 화학식으로 표기되는 하이드록시에틸옥시쿠커비투[6]릴을 합성하였다. (0.11g, 80%)



<sup>1</sup>H NMR (500 MHz, D<sub>2</sub>O) δ: 5.55 (d, J=15.9Hz, 12H), 4.48 (d, J=15.9Hz, 12H), 3.78–3.66 (m, 48H).

<합성 예 15> 카르복실산치환-쿠커비투[6]릴 (화학식 2에서, X=O, n=6, R<sub>1</sub>과 R<sub>2</sub>가 모두 -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>SCH<sub>2</sub>COOH인 경우)

화학식 2에서 R<sub>1</sub>과 R<sub>2</sub>가 모두 알릴인 알릴옥시쿠커비투[6]릴을 0.1g를 메탄을 1mL에 녹인 후 HSCH<sub>2</sub>COOH 250mL를 넣은 후, 질소를 출려주어 잔여 산소를 없애준 후 300nm의 자외선 조사기 안에 15시간동안 넣어주었다. 반응물의 용매를 증발시킨 후, 디에틸에테로 3회에 걸쳐 세척하여 하기 화학식으로 표시되는 카르복실산치환-쿠커비투[6]릴 (Q= -CH<sub>2</sub>SCH<sub>2</sub>COOH임)을 합성하였다. (0.12g, 82%)



<sup>1</sup>H NMR (500 MHz, DMSO) δ: 12.55 (s, 12H), 5.57 (d, J=15.0Hz, 12H), 4.08 (d, J=15.0Hz, 12H), 3.55 (s, 24H), 2.80 (t, J=8Hz, 24H), 1.91 (m, 24H).

<합성 예 16> 아민치환-쿠커비투[6]릴 (화학식 2에서 X=O, n=6, R<sub>1</sub>과 R<sub>2</sub>가 모두 -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>SCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>인 경우)

화학식 2에서 R<sub>1</sub>과 R<sub>2</sub>가 모두 알릴인 알릴옥시쿠커비투[6]릴을 0.1g를 메탄을 1mL에 녹인 후 HSCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NH<sub>2</sub> 200mL를 넣은 후, 질소를 출려주어 잔여 산소를 없애준 후 300nm의 자외선 조사기 안에 15시간동안 넣어주었다. 반응물의 용매를 증발시킨 후, 에탄올로 3회에 걸쳐 세척하여 합성 예 15의 화학식에서 Q가 모두 -CH<sub>2</sub>SCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>임)을 합성하였다. (0.13g, 80%).

<sup>1</sup>H NMR (500 MHz, D<sub>2</sub>O) δ: 5.68 (d, J=15.0Hz, 12H), 3.99 (d, J=15.0Hz, 12H), 3.54 (t, J=7Hz, 24H), 2.86–2.84(m, 24H), 2.51–2.42(m, 48H), 1.89–1.85(m, 24H).

#### <합성 예 17>

화학식 7의 쿠커비투릴(X=O, n=6, R<sub>1</sub>=R<sub>2</sub>=H) 대신 화학식 7의 쿠커비투릴(X=S, n=6, R<sub>1</sub>=R<sub>2</sub>=H)를 사용하는 것을 제외하고는, 합성 예 1과 동일한 방법에 따라 목적물을 합성하였다.

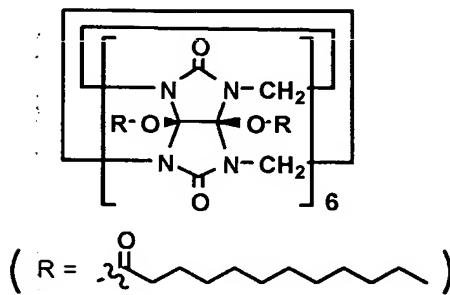
#### <합성 예 18>

화학식 7의 쿠커비투릴(X=O, n=6, R<sub>1</sub>=R<sub>2</sub>=H) 대신 화학식 7의 쿠커비투릴(X=NH, n=6, R<sub>1</sub>=R<sub>2</sub>=H)를 사용하는 것을 제외하고는, 합성 예 1과 동일한 방법에 따라 목적물을 합성하였다.

상기 합성 예 17–18과 유사한 방법에 따라, 화학식 2에서 n=5, X=S, R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>=수소인 쿠커비투릴 화합물, n=7, X=S, R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>=수소인 쿠커비투릴 화합물, n=8, X=S, R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>=수소인 쿠커비투릴 화합물, n=5, X=NH, R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>=수소인 쿠커비투릴 화합물, n=7, X=NH, R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>=수소인 쿠커비투릴 화합물 및 n=8, X=NH, R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>=수소인 쿠커비투릴 화합물을 각각 합성하였다.

#### <합성 예 19>

합성 예 1에 따라 합성한 하이드록시쿠커비[6]투릴(화학식 2에서, X=O, n=6, R<sub>1</sub>=R<sub>2</sub>=OH) 0.1g을 디메틸설폐사이드(DMSO) 2mL에 용해시킨 다음, 여기에 무수 도데실산(Dodecanoic anhydride) 0.4 mL를 부가하였다. 이어서, 상기 반응 혼합물에 트리에틸아민 0.4 mL를 부가하고 이를 상온에서 4시간동안 반응시켰다. 그 후, 상기 반응 혼합물에 물 2 mL를 가하여 고체를 얻었다. 이렇게 얻어진 고체를 물로 수차례 세척해 낸 후 물로로포름 2mL에 녹인 후 헥산 2mL를 가하여 흰색의 하기 화학식으로 표시되는 운데실옥시카르보닐하이드록시쿠커비[6] (R=카르보닐운데실)을 얻었다(0.14g, 수율: 86%).



<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, (DMSO+CDCl<sub>3</sub> 1:1) δ = 5.53 (d, J = 12.2 Hz, 12H), 4.19 (d, J = 12.6 Hz, 12H), 2.48 (m, 24H), 1.35(m, 24H), 1.17(m, 192H), 0.76 (t, 36H).

#### <합성 예 20> 페닐티오-쿠커비투[6]릴 (화학식 3에서 X=O, n=6, R<sub>1</sub> 과 R<sub>2</sub> 가 모두 페닐기인 경우)

합성 예 1에 따라 합성한 하이드록시쿠커비[6]투릴(화학식 2에서, X=O, n=6, R<sub>1</sub>=R<sub>2</sub>=OH) 0.1g을 포름산과 물을 각각 0.5mL과 1mL를 섞은 용매에 녹인 후 벤젠티를 100mL를 0°C에서 가한 후 서서히 상온으로 옮겨서 5시간동안 교반하여주었다. 용매를 증발시킨 후 물로 여러번 씻어준 후 물로로포름 1mL에 녹인 후 헥산 1mL를 가하여 화학식 3에서 X는 O이며 n=6이며 R<sub>1</sub>과 R<sub>2</sub>는 모두 페닐로 표기되는 흰색의 페닐티오-쿠커비투[6]릴을 얻었다. (0.12g, 88%).

<sup>1</sup>H NMR (500 MHz, DMSO): δ = 7.45–7.12 (m, 48H), 5.53 (d, J= 14.4Hz, 12H), 4.2 (d, J= 14.4Hz, 12H).

#### <합성 예 21> 프로필아미노-쿠커비투[6]릴 (화학식 4에서 X=O, n=6, R<sub>1</sub> 과 R<sub>2</sub> 가 모두 프로필기인 경우)

합성 예 20에서 벤젠티를 대신 프로필아민을 사용하는 것을 제외하고는 동일한 방법으로 화학식 4에서 X가 O이며 n=6이며 R<sub>1</sub>과 R<sub>2</sub>는 모두 프로필로 표기되는 프로필아미노-쿠커비투[6]릴을 얻었다.

<sup>1</sup>H NMR (500 MHz, DMSO): δ = 5.53 (m, 24H), 4.2 (d, J= 14.4Hz, 12H), 3.64–3.61(m, 24H), 1.82–1.77(m, 24H), 1.2(t, J= Hz, 36H)

#### <실시 예 1>

상기 합성 예 1에 따라 제조된 하이드록시쿠커비투릴[6](CB\*[6]<sup>OH</sup>) 6.6 mg과 테트라하이드로퓨란 10 μL를 D<sub>2</sub>O 0.5 mL에 용해하여 이들의 1:1 호스트–게스트 복합체가 정량적으로 형성하였다.

#### <실시 예 2>

상기 합성 예 1에 따라 제조된 CB\*[6]<sup>OH</sup> 6.6 mg과 시클로펜탄 10 μL를 D<sub>2</sub>O 0.5 mL에 용해하여 1:1 호스트–게스트 복합체를 형성하였다.

#### <실시 예 3>

상기 합성 예 1에 따라 제조된 CB\*[6]<sup>OH</sup> 6.6 mg과 파라클루이딘 1.2 mg를 D<sub>2</sub>O 0.5 mL에 용해하여 1:1 호스트–게스트 복합체를 형성하였다.

#### <실시 예 4>

상기 합성 예 1에 따라 제조된 CB\*[6]<sup>OH</sup> 6.6 mg과 파라클루이딘 하이드로클로라이드 1.5 mg를 D<sub>2</sub>O 0.5 mL에 용해하면 1:1 호스트–게스트 복합체를 형성하였다.

## &lt;실시예 5&gt;

상기 합성 예 1에 따라 제조된 CB\*[6]<sup>OH</sup> 6.6 mg과 1,4-페닐린디아민 1.2 mg를 D<sub>2</sub>O 0.5 mL에 용해하면 1:1 호스트-게스트 복합체를 형성하였다.

상기 실시예 1-5로부터, 합성 예 1에 따른 쿠커비투릴 유도체들이 유기물질들을 추출, 분리, 정제하는데 유용하게 사용가능하다는 것을 알 수 있었다.

하기 실시예 6은 합성 예 1에 따른 쿠커비투릴 유도체가 그 동공에 기체 상태의 화합물을 포집할 수 있다는 것을 보여준다.

## &lt;실시예 6&gt;

합성 예 2에 따라 제조된 CB\*[6]<sup>OH</sup> 6.6 mg를 D<sub>2</sub>O 0.5 mL에 용해하고, 여기에 이소부텐 기체를 10분간 불어준 후 이들이 1:1 호스트-게스트 복합체를 형성하였다.

상기 실시예 6로부터, 합성 예 1에 따른 쿠커비투릴 유도체가 기체물질들의 추출, 분리 및 정제와 대기 중에 있는 오염물질의 검출에 유용하게 사용가능하다는 것을 알 수 있었다.

하기 실시예 7은 합성 예 1에 따른 쿠커비투릴 유도체들이 생리활성을거나 약물을 효과적으로 수송할 수 있음을 살펴보기 위하여 신경전달물질인 아세틸콜린 클로라이드를 이용한 실험이다.

## &lt;실시예 7&gt;

합성 예 1에 따라 제조된 CB\*[6]<sup>OH</sup> 6.6 mg과 아세틸콜린 클로라이드 2.0 mg를 D<sub>2</sub>O 0.5 mL에 용해하여, 1:1 호스트-게스트 복합체를 형성하였다.

한편, 상기 합성 예 1에 따른 쿠커비투릴 유도체들의 공동 입구에 루이스 염기 원자들이 위치하고 있어서 특히 양전하를 띤 금속 이온이나 다른 유기이온들과 효과적으로 작물을 이용할 수 있다. 이를 이용하여 쿠커비투릴 유도체를 이용한 금속 양이온 혹은 암모늄 이온 센서로서의 응용 가능성을 살펴보기 위하여 하기 실험을 행하였다.

## &lt;실시예 8&gt;

pH 7.2, 0.05M 트리스 완충수용액을 만들어 5.5 mM 농도의 합성 예 2에 따라 제조된 하이드록시쿠커비투릴 CB\*[5]<sup>OH</sup> 용액과 110 mM 농도의 KCl용액을 준비하였다. 그리고 마이크로칼(MicroCal)사의 브이피-아이티씨( VP-ITC) 모델의 마이크로칼로리미터를 이용하여 결합 상수를 측정하였다.

측정 결과, CB\*[5]<sup>OH</sup>은 알칼리 금속 이온들과 선택적으로 결합하며, 암모늄 이온에 대해서도 결합을 잘 하므로 이를 이온의 센서 물질로의 쓰일 수 있다는 것을 확인할 수 있었다.

또한, 유기용매에 존재하는 암모늄 이온도 CB\*[5]<sup>OH</sup>과 결합을 형성하는지를 살펴보기 위하여 하기 실험을 행하였다.

## &lt;실시예 9&gt;

합성 예 2에 따라 제조된 CB\*[5]<sup>OH</sup> 5.5 mg과 (NH<sub>4</sub>)<sup>+</sup> (BPh<sub>4</sub>)<sup>-</sup>

6.7 mg를 CD<sub>3</sub>CN 0.5 mL에 용해하면, 이 아세토니트릴 용액중에서 (NH<sub>4</sub>)<sup>+</sup> (BPh<sub>4</sub>)<sup>-</sup>의 암모늄 이온이 CB\*[5]에 결합하였다.

하기 실시예 10은 상기 합성 예 2에 따라 제조된 CB\*[5]<sup>OH</sup>를 이용한 이온선택성 막의 제조방법과 형성된 이온선택성 막을 구비하는 이온선택 전극을 이용하여 납이온과 같은 유해 중금속 이온에 대한 선택적 인지도를 측정한 것이다.

## &lt;실시예 10&gt;

합성 예 2에 따라 제조한 CB\*[5]<sup>OH</sup> 1 중량%를 메탄을 0.1 mL에 녹인 용액과, 고분자 지지체로 폴리비닐클로라이드 33 중량%, 가소제로서 2-니트로페닐옥틸에테르 65.6 중량%, 및 칼륨 테트라카이스(4-클로로페닐)보레이트 0.4 중량%를 녹인 테트라하이드로퓨란 0.4 mL 용액을 균일하게 혼합한 후 천천히 용매를 제거하여 이온선택성 막을 형성하고, 이를 이용하여 이온선택성 전극을 제조하였다. 여기에서 기준 전극으로는 0.05 M KCl 수용액에 염화은으로 코팅된 은 선이 담겨져 있는 전극을 사용하였다.

250 mL의 1mM Mg(OAc)<sub>2</sub>-HCl 완충용액(pH = 4)에 기준 전극과 이온선택성 전극을 담근 후, 막 경계전위가 안정화 될 때까지 적어도 1시간 정도 지속적으로 교반하였다. 이후, 마이크로 피펫을 이용하여 납 이온을 100초 간격으로 10<sup>-6</sup> M에서 10<sup>-3</sup> M까지 10배씩 증가시키면서 나타나는 전위차를 측정하였다.

측정 결과, 합성 예 2에 따라 제조된 CB\*[5]<sup>OH</sup>를 이용하여 제조한 이온선택성 전극은 수질 속에 잔류하는 납 이온이나 수은 이온과 같은 유해 중금속 이온 검출에 이용할 수 있음을 알 수 있었다.

하기 실시예 11에서는 상기 실시예 1에 따라 제조된 CB\*[6]<sup>OH</sup>를 이용한 이온선택성 막의 제조방법과 형성된 이온선택성 막을 구비하는 이온선택성 전극을 이용하여 아세틸콜린과 같은 신경전달물질에 대한 선택적 인지도를 측정한 결과에 대해 살펴보았다.

## &lt;실시예 11&gt;

합성 예 1에 따라 제조한 CB\*[6]<sup>OH</sup> 1 중량%를 메탄을 0.1 mL에 녹인 용액과, 고분자 지지체로 폴리비닐클로라이드 33 중량%, 가소제로서 2-니트로페닐옥틸에테르 65.6 중량%, 및 칼륨 테트라카이스(4-클로로페닐)보레이트 0.4 중량%를 녹인 테트라하이드로퓨란 0.4 mL 용액을 균일하게 혼합한 후 천천히 용매를 제거하여 이온선택성 막을 형성하고 이온선택성 전극을 제조하였다. 기준 전극은 0.05M KCl 수용액에 염화은으로 코팅된 은 선이 담겨져 있는 전극을 사용하였다.

250 mL의 0.05M Tris-HCl 완충용액 (pH = 7.2)에 기준 전극과 이온선택성 전극을 담근 후, 막 경계전위가 안정화 될 때까지 적어도 1시간 정도 지속적으로 교반하였다. 이후, 마이크로 피펫을 이용하여 아세틸콜린을 100초 간격으로  $10^{-6}$  M에서  $10^{-1}$  M까지 10배씩 증가시키면서 나타나는 전위차를 측정하였다. 그리고 날 이온에 대한 선택성은 0.01M 농도에서 고정용액방법(fixed solution method)으로 측정하였다.

측정 결과, 상기 실시예 11은 합성 예 1에 따라 제조된 CB\*[6]<sup>OH</sup> 를 이용하여 제조한 이온선택성 전극이 아세틸콜린과 같은 생체내 신경전달물질을 선택적으로 인지하여 임상분석에 이용할 수 있음을 알 수 있었다.

#### <실시예 12>

합성 예 8에 따라 제조된 알릴옥시쿠커비투[6]릴을 1wt%, 폴리비닐클로라이드 33wt%, 가소제 66wt%를 THF에서 녹인 후에 막을 만든다. 이 막을 이용하여 이온 선택성 전극을 조립한 후 0.01M 트리스 완충용액에서 암모늄이온, 칼륨이온, 나트륨이온, 콜린이온, 아세틸콜린이온에 대해서 전극의 반응성을 측정하였다. 선택성을 실험하였을 때 아세틸콜린에 대해서 콜린이  $-1.84$ , 암모늄이온이  $-1.31$ , 칼륨이온이  $-0.90$ , 나트륨이온이  $-1.16$ 의 선택계수를 보였다. 일반적으로 콜린은 아세틸콜린을 분석할 때 가장 큰 장애이온으로 작용하는데 알릴 옥시 쿠커비투릴을 이용하면 효과적으로 분석할 수 있다. 알릴옥시쿠커비투[6]릴 이온 선택성 전극은 아세틸콜린에 대해서  $2.1 \times 10^{-6}$  M 농도까지 측정해 낼 수 있다.

#### 발명의 효과

이상에서 살펴본 바와 같이, 본 발명에 따른 화학식 1의 하이드록시쿠커비투릴 및 그 유도체는 용도에 따라 작용기를 쉽게 도입할 수 있기 때문에 그 응용범위가 매우 넓다. 또한, 본 발명에 따른 하이드록시쿠커비투릴의 합성은 매우 용이하여 공업적으로 대량생산이 가능하다. 이러한 하이드록시쿠커비투릴을 바탕으로 만든 유도체들은 폐수중의 유기염료 제거, 물 속에 녹아 있는 중금속의 제거, 방사선 폐기물내의 방사선 동위원소의 제거, 일산화탄소, 이산화탄소, 질소산화물, 황산화물 등과 같은 대기오염물질의 포집 및 제거, 악취 제거, 축산 폐수 및 제철소 폐수의 탈취 및 탈색, 암모늄 이온, 유기아민류 또는 아미노산과 그 유도체, 핵산염기 및 아세틸콜린과 같은 신경전달물질을 인지하는 센서, 알칼리 금속, 알칼리 토금속 및 날이나 수은 같은 중금속이온을 인지하는 데 사용되는 센서, 고분자 첨가제, 화장품 첨가제, 향기가 나는 종이류나 직물류를 제조할 때의 첨가제, 농약의 첨가제, 의약품 제조시 첨가제, 식품첨가제, 약물 운반체, 플러렌 및 카보레인 화합물의 분리 및 정제, 크로마토그래피용 컬럼 충진제, 기체 분리막의 첨가제, 각종 화학반응의 측매에 이용할 수 있다. 특히, 아세틸콜린과 같은 생체내의 생리활성 물질의 인지에 유용하게 쓰일 수 있고, 유기용매에 대한 용해도 조절이 가능하므로 화학반응장소로 이용 가능하고 또한, 이온선택성 전극 박막의 제조가 용이하여 임상분석이나 환경오염물질의 검출에 직접적으로 응용이 가능한 이온센서로 개발할 수 있다.

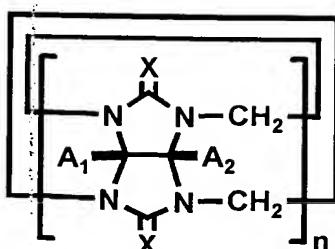
본 발명에 대해 상기 실시예를 참고하여 설명하였으나, 이는 예시적인 것에 불과하며, 본 발명에 속하는 기술 분야의 통상의 지식을 가진 자라면 이로부터 다양한 변형 및 균등한 타 실시예가 가능하다는 점을 이해할 것이다. 따라서 본 발명의 진정한 기술적 보호 범위는 첨부된 특허청구범위의 기술적 사상에 의해 정해져야 할 것이다.

#### (57) 청구의 범위

##### 청구항 1.

화학식 1로 표시되는 하이드록시쿠커비투릴 또는 그 유도체:

##### <화학식 1>



상기식중, n개의 A<sub>1</sub>과 n개의 A<sub>2</sub>중의 적어도 하나는,

하이드록시기 또는 치환된 또는 비치환된 C1-C30의 알킬옥시기, 치환된 또는 비치환된 C1-C30의 알케닐옥시기, 치환된 또는 비치환된 C1-C30의 알카닐옥시기, 치환된 또는 비치환된 C2-C30의 카르보닐알킬옥시기, 치환된 또는 비치환된 C1-C30의 티오알킬옥시기, 치환된 또는 비치환된 C1-C30의 알킬티올옥시기, 치환된 또는 비치환된 C1-C30의 아미노알킬옥시기, 치환된 또는 비치환된 C1-C30의 아미노알킬티오알킬옥시기, 치환된 또는 비치환된 C1-C30의 알킬실릴옥시기, 치환된 또는 비치환된 C1-C30의 사이클로알킬옥시기, 치환된 또는 비치환된 C2-C30의 헤테로사이클로알킬옥시기, 치환된 또는 비치환된 C6-C30의 아릴옥시기, 치환 또는 치환된 C6-C20의 아릴알킬옥시기, 치환된 또는 비치환된 C4-C30의 헤테로아릴옥시기, 비치환 또는 치환된 C4-C20의 헤�테로아릴알킬옥시기;

치환된 또는 비치환된 C1-C30의 알킬티오기, 치환된 또는 비치환된 C1-C30의 알케닐티오기, 치환된 또는 비치환된 C1-C30의 알카닐티오기, 치환된 또는 비치환된 C2-C30의 카르보닐알킬티오기, 치환된 또는 비치환된 C1-C30의 티오알킬티오기, 치환된 또는 비치환된 C1-C30의 치환된 또는 비치환된 C1-C30의 하이드록시알킬티오기, 치환된 또는 비치환된 C1-C30의 알킬실릴티오기, 치환된 또는 비치환된 C1-C30의 아미노알킬티오기, 치환된 또는 비치환된 C1-C30의 아미노알킬티오알킬티오기, 치환된 또는 비치환된 C5-C30의 사이클로알킬티오기, 치환된 또는 비치환된 C2-C30의 헤테로사이클로알킬티오기, 치환된 또는 비치환된 C6-C30의 아릴티오기, 비치환 또는 치환된 C6-C20의 아릴알킬티오기, 치환된 또는 비치환된 C4-C30의 헤테로아릴티오기, 비치환 또는 치환된 C4-C20의 헤테로아릴알킬티오기;

치환된 또는 비치환된 C1-C30의 알킬아민기, 치환된 또는 비치환된 C1-C30의 알케닐아민기, 치환된 또는 비치환된 C1-C30의 알카닐아민기, 치환된 또는 비치환

된 C2-C30의 카르보닐알킬아민기, 치환된 또는 비치환된 C1-C30의 티오알킬아민기, 치환된 또는 비치환된 C1-C30의 치환된 또는 비치환된 C1-C30의 하이드록시알킬아민기, 치환된 또는 비치환된 C1-C30의 알킬실릴아민기, 치환된 또는 비치환된 C1-C30의 아미노알킬티오알킬아민기, 치환된 또는 비치환된 C5-C30의 사이클로알킬아민기, 치환된 또는 비치환된 C2-C30의 헤테로사이클로알킬아민기, 치환된 또는 비치환된 C6-C30의 아릴아민기, 비치환 또는 치환된 C6-C20의 아릴알킬아민기, 치환된 또는 비치환된 C4-C30의 헤테로아릴아민기, 비치환 또는 치환된 C4-C20의 헤�테로아릴알킬아민기로 이루어진 군으로부터 선택되고

나머지의 A<sub>1</sub>과 A<sub>2</sub>는 수소(H)이고,

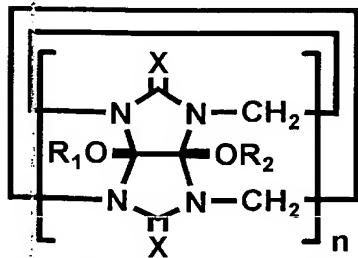
X는 X는 O, S 또는 NH이고,

n은 4 내지 20의 정수이다.

청구항 2.

제1항에 있어서, 화학식 2로 표시되는 화합물인 것을 특징으로 하는 화학식 1로 표시되는 하이드록시쿠커비투릴 또는 그 유도체.

<화학식 2>



상기식중, R<sub>1</sub>과 R<sub>2</sub>는 서로 관계없이 수소, 치환된 또는 비치환된 C1-C30의 알킬기, 치환된 또는 비치환된 C1-C30의 알케닐기, 치환된 또는 비치환된 C1-C30의 알카닐기, 치환된 또는 비치환된 C2-C30의 카르보닐알킬기, 치환된 또는 비치환된 C1-C30의 티오알킬기, 치환된 또는 비치환된 C1-C30의 알킬티올기, 치환된 또는 비치환된 C1-C30의 알콕시기, 치환된 또는 비치환된 C1-C30의 하이드록시알킬기, 치환된 또는 비치환된 C1-C30의 알킬실릴기, 치환된 또는 비치환된 C1-C30의 아미노알킬기, 치환된 또는 비치환된 C1-C30의 아미노알킬티오알킬기, 치환된 또는 비치환된 C5-C30의 사이클로알킬기, 치환된 또는 비치환된 C2-C30의 헤테로사이클로알킬기, 치환된 또는 비치환된 C6-C30의 아릴기, 비치환 또는 치환된 C6-C20의 아릴알킬기, 치환된 또는 비치환된 C4-C30의 헤테로아릴기, 비치환 또는 치환된 C4-C20의 헤�테로아릴알킬기로 이루어진 군으로부터 선택되고,

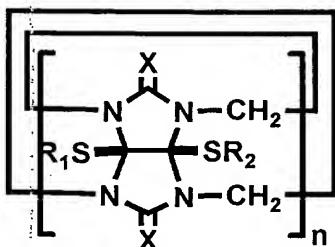
X는 O, S 또는 NH이고,

n은 4 내지 20의 정수이다.

청구항 3.

제1항에 있어서, 화학식 3으로 표시되는 화합물인 것을 특징으로 하는 화학식 1로 표시되는 하이드록시쿠커비투릴 또는 그 유도체.

<화학식 3>



상기식중, X는 O, S 또는 NH이고,

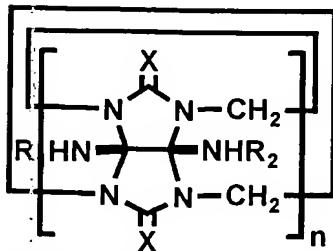
R<sub>1</sub>과 R<sub>2</sub>는 서로 관계없이 수소, 치환된 또는 비치환된 C1-C30의 알킬기, 치환된 또는 비치환된 C1-C30의 알케닐기, 치환된 또는 비치환된 C1-C30의 알카닐기, 치환된 또는 비치환된 C2-C30의 카르보닐알킬기, 치환된 또는 비치환된 C1-C30의 티오알킬기, 치환된 또는 비치환된 C1-C30의 알킬티올기, 치환된 또는 비치환된 C1-C30의 알콕시기, 치환된 또는 비치환된 C1-C30의 하이드록시알킬기, 치환된 또는 비치환된 C1-C30의 알킬실릴기, 치환된 또는 비치환된 C1-C30의 아미노알킬기, 치환된 또는 비치환된 C1-C30의 아미노알킬티오알킬기, 치환된 또는 비치환된 C5-C30의 사이클로알킬기, 치환된 또는 비치환된 C2-C30의 헤테로사이클로알킬기, 치환된 또는 비치환된 C6-C30의 아릴기, 비치환 또는 치환된 C6-C20의 아릴알킬기, 치환된 또는 비치환된 C4-C30의 헤테로아릴기, 비치환 또는 치환된 C4-C20의 헤�테로아릴알킬기로 이루어진 군으로부터 선택되고,

n은 4 내지 20의 정수이다.

청구항 4.

제1항에 있어서, 화학식 4로 표시되는 화합물인 것을 특징으로 하는 화학식 1로 표시되는 하이드록시쿠커비투릴 또는 그 유도체.

<화학식 4>



상기식 중, X는 O, S 또는 NH이고,

R<sub>1</sub>과 R<sub>2</sub>는 서로 관계없이 수소, 치환된 또는 비치환된 C1-C30의 알킬기, 치환된 또는 비치환된 C1-C30의 알케닐기, 치환된 또는 비치환된 C1-C30의 카르보닐알킬기, 치환된 또는 비치환된 C1-C30의 티오알킬기, 치환된 또는 비치환된 C1-C30의 알킬티올기, 치환된 또는 비치환된 C1-C30의 알콕시기, 치환된 또는 비치환된 C1-C30의 하이드록시알킬기, 치환된 또는 비치환된 C1-C30의 알킬실릴기, 치환된 또는 비치환된 C1-C30의 아미노알킬기, 치환된 또는 비치환된 C1-C30의 아미노알킬티오알킬기, 치환된 또는 비치환된 C5-C30의 사이클로알킬기, 치환된 또는 비치환된 C2-C30의 헤테로사이클로알킬기, 치환된 또는 비치환된 C6-C30의 아릴기, 비치환 또는 치환된 C6-C20의 아릴알킬기, 치환된 또는 비치환된 C4-C30의 헤테로아릴기, 비치환 또는 치환된 C4-C20의 헤�테로아릴알킬기로 이루어진 군으로부터 선택되고,

n은 4 내지 20의 정수이다.

#### 청구항 5.

제2항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 R<sub>1</sub>과 R<sub>2</sub>가 서로 독립적으로 수소, 메틸기, 알릴(allyl)기, 프로피닐(propynyl)기, 부틸기, C1-C30 알킬옥시카르보닐기, C1-C30의 알킬카르보닐기, C1-C30의 아미노알킬기인 것을 특징으로 하는 특징으로 하는 화학식 1의 하이드록시쿠커비두릴 또는 그 유도체.

#### 청구항 6.

제1항에 있어서, 폐수중의 유기염료 제거, 물 속에 녹아 있는 중금속의 제거, 방사선 폐기물내의 방사선 동위원소의 제거, 대기오염물질의 포집 및 제거, 악취 제거, 축산 폐수 및 제철소 폐수의 탈취 및 탈색에 이용하는 것을 특징으로 하는 화학식 1로 표시되는 하이드록시쿠커비투릴 또는 그 유도체.

#### 청구항 7.

제1항에 있어서, 고분자 첨가제, 화장품 첨가제, 향기가 나는 종이류 또는 직물류를 제조할 때의 첨가제, 농약의 첨가제, 의약품 제조시 첨가제 또는 식품 첨가제에 이용하는 것을 특징으로 하는 화학식 1로 표시되는 하이드록시쿠커비투릴 또는 그 유도체.

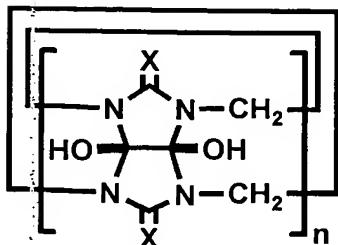
#### 청구항 8.

제1항에 있어서, 약물 저장 및 운반체, 플러렌 및 카보레인 화합물의 분리 및 정제, 크로마토그래피용 컬럼 충진제, 기체 분리막의 첨가제 또는 각종 화학반응의 측매에 이용하는 것을 특징으로 하는 화학식 1로 표시되는 하이드록시쿠커비투릴 또는 그 유도체.

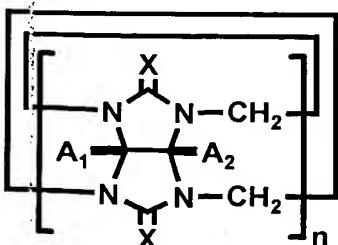
#### 청구항 9.

화학식 5로 표시되는 하이드록시쿠커비투릴의 알킬화 반응 또는 카르복실화 반응을 실시하는 것을 특징으로 하는 화학식 1로 표시되는 하이드록시쿠커비투릴 또는 그 유도체의 제조방법.

#### <화학식 5>



#### <화학식 1>



상기식 중, A<sub>1</sub>은 OR<sub>1</sub>이고, A<sub>2</sub>는 OR<sub>2</sub>이고,

X는 O, S 또는 NH이고,

BEST AVAILABLE COPY

$R_1$  과  $R_2$ 는 서로 관계없이 수소, 치환된 또는 비치환된 C1-C30의 알킬기, 치환된 또는 비치환된 C1-C30의 알케닐기, 치환된 또는 비치환된 C1-C30의 카르보닐알킬기, 치환된 또는 비치환된 C1-C30의 티오알킬기, 치환된 또는 비치환된 C1-C30의 알킬티울기, 치환된 또는 비치환된 C1-C30의 알콕시기, 치환된 또는 비치환된 C1-C30의 하이드록시알킬기, 치환된 또는 비치환된 C1-C30의 알킬실릴기, 치환된 또는 비치환된 C1-C30의 아미노알킬기, 치환된 또는 비치환된 C1-C30의 아미노알킬티오알킬기, 치환된 또는 비치환된 C5-C30의 사이클로알킬기, 치환된 또는 비치환된 C2-C30의 헤테로사이클로알킬기, 치환된 또는 비치환된 C6-C30의 아릴기, 비치환 또는 치환된 C6-C20의 아릴알킬기, 치환된 또는 비치환된 C4-C30의 헤테로아릴기, 비치환 또는 치환된 C4-C20의 헤�테로아릴알킬기로 이루어진 군으로부터 선택되고,

$n$ 은 4 내지 20의 정수이다.

청구항 10.

제9항에 있어서, 삼기 알킬화 반응 또는 카르복실화 반응시, C1-C30 알킬 알콜, C1-C30 알킬 할라이드, C1-C30 알케닐 할라이드 및 C1-C30 알키닐 할라이드로 이루어진 군으로부터 선택된 할로겐화물 및 C1-C30 무수알킬카르복실산, C1-C20의 알킬티울 또는 C1-C30의 알킬아민이 사용되는 것을 특징으로 하는 것을 특징으로 하는 화학식 1로 표시되는 하이드록시쿠커비투릴 또는 그 유도체의 제조방법.

청구항 11.

제9항에 있어서, 삼기 화학식 1에서  $R_1$  및  $R_2$ 가 알릴기(allyl group)인 경우, 화학식 6으로 표시되는 화합물과 반응하는 단계를 거쳐 화학식 1의 화합물( $R_1$  및  $R_2$ 가 모두  $-CH_2CH_2CH_2SR'Y$ 인 경우)는 것을 특징으로 하는 화학식 1로 표시되는 하이드록시쿠커비투릴 또는 그 유도체의 제조방법.

<화학식 6>



상기식 중,  $R'$ 은 C2-C10의 알킬렌기이고,  $Y$ 는  $-COOH$ ,  $-NH_2$ ,  $OH$  또는  $SH$ 이다.

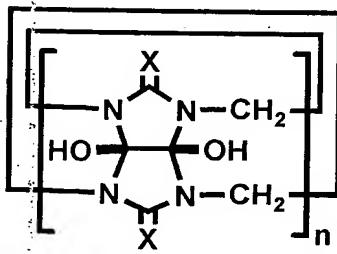
청구항 12.

제9항에 있어서, 삼기 화학식 1에서  $R_1$  및  $R_2$ 가 알릴기(allyl group)인 경우, 산화반응과 환원반응을 실시하여 화학식 2의 화합물( $R_1$  및  $R_2$ 가 모두  $-CH_2CH_2OH$ )을 얻는 것을 특징으로 하는 화학식 1로 표시되는 하이드록시쿠커비투릴 또는 그 유도체의 제조방법.

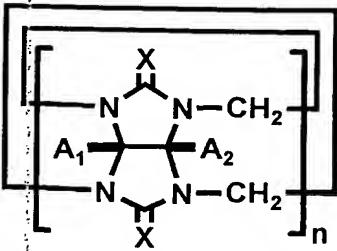
청구항 13.

하기 화학식 5로 표시되는 하이드록시쿠커비투릴을 티울 화합물과 반응하는 것을 특징으로 하는 화학식 1로 표시되는 하이드록시쿠커비투릴 또는 그 유도체의 제조방법.

<화학식 5>



<화학식 1>



상기식 중,  $A_1$ 은  $SR_1$ 이고,  $A_2$ 는  $SR_2$ 이고,

$X$ 는 O, S 또는 NH이고,

$R_1$ 과  $R_2$ 는 서로 관계없이 수소, 치환된 또는 비치환된 C1-C30의 알킬기, 치환된 또는 비치환된 C1-C30의 알케닐기, 치환된 또는 비치환된 C1-C30의 카르보닐알킬기, 치환된 또는 비치환된 C1-C30의 티오알킬기, 치환된 또는 비치환된 C1-C30의 알킬티울기, 치환된 또는 비치환된 C1-C30의 알콕시기, 치환된 또는 비치환된 C1-C30의 하이드록시알킬기, 치환된 또는 비치환된 C1-C30의 알킬실릴기, 치환된 또는 비치환된 C1-C30의 아미노알킬기, 치환된 또는 비치환된 C1-C30의 아미노알킬티오알킬기, 치환된 또는 비치환된 C5-C30의 사이클로알킬기, 치환된 또는 비치환된 C2-C30의 헤테로사이클로알킬기, 치환된 또는 비치환된 C6-C30의 아릴기, 비치환 또는 치환된 C6-C20의 아릴알킬기, 치환된 또는 비치환된 C4-C30의 헤테로아릴기, 비치환 또는 치환된 C4-C20의 헤�테로아릴알킬기로 이루어진 군으로부터 선택되고,

$n$ 은 4 내지 20의 정수이다.

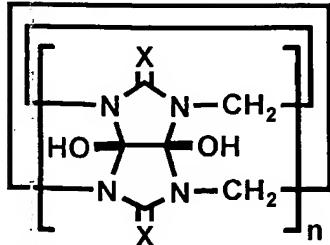
청구항 14. ·

제13항에 있어서, 상기 티올 화합물이 C1-C30의 알킬티올, C6-C30의 아릴티올, C1-C30의 하이드록시가 치환된 알킬티올, C1-C30의 카르복실산기가 치환된 알킬티올로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 화학식 1로 표시되는 하이드록시쿠커비투릴 및 그 유도체의 제조방법.

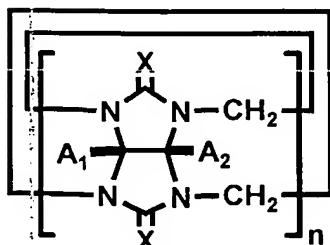
청구항 15.

하나 화학식 5로 표시되는 하이드록시쿠커비투릴을 아민 화합물과 반응하는 것을 특징으로 하는 화학식 1로 표시되는 하이드록시쿠커비투릴 또는 그 유도체의 제조방법.

<화학식 5>



<회화학식 1>



상기식중,  $A_1$ 은  $NHR_1$ 이고,  $A_2$ 는  $NHR_2$ 이고,

$X$ 는 O, S 또는 NH이고

$R_1$ 과  $R_2$ 는 서로 관계없이 수소, 치환된 또는 비치환된 C1-C30의 알킬기, 치환된 또는 비치환된 C1-C30의 알케닐기, 치환된 또는 비치환된 C1-C30의 카르보닐알킬기, 치환된 또는 비치환된 C1-C30의 티오알킬기, 치환된 또는 비치환된 C1-C30의 알킬티올기, 치환된 또는 비치환된 C1-C30의 알콕시기, 치환된 또는 비치환된 C1-C30의 하이드록시알킬기, 치환된 또는 비치환된 C1-C30의 알킬실릴기, 치환된 또는 비치환된 C1-C30의 아미노알킬기, 치환된 또는 비치환된 C1-C30의 아미노알킬티오알킬기, 치환된 또는 비치환된 C5-C30의 사이클로알킬기, 치환된 또는 비치환된 C2-C30의 헤테로사이클로알킬기, 치환된 또는 비치환된 C6-C30의 아릴기, 비치환 또는 치환된 C6-C20의 아릴알킬기, 치환된 또는 비치환된 C4-C30의 헤테로아릴기, 비치환 또는 치환된 C4-C20의 헤�테로아릴알킬기로 이루어진 군으로부터 선택되고,

$n$ 은 4 내지 20의 정수이다.

### 첨구항 16.

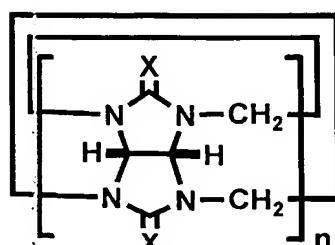
제15항에 있어서, 상기 아민 화합물이 C1-C30의 알킬아민, C6-C30의 아릴아민, C1-C30의 카르복실산이 치환된 알킬아민으로 이루어진 군  
으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 화합식 1로 표시되는 하이드록시쿠커비ту릴 및 그 유도체의 제조방법.

첨부 17

제16항 내지 제16항 줄 어느 항 할에 있어서 삼기 화학식 5로 표시되는 하이드를 시코커비토를 은.

화학식 7로 표시되는 쿠커비투릴의 산화반응을 거쳐 얻어지는 것을 특징으로 하는 화학식 1로 표시되는 하이드록시쿠커비투릴 또는 그 유도체의 제조방법

<하학식 7>



상기식중, X는 O, S 또는 NH이고, n은 4나 5, 20의 정수이다.

첨구학 18

제17항에 있어서, 상기 산화반응이,

$\text{O}_3$ ,  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ,  $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ,  $\text{KMnO}_4$ ,  $\text{NaIO}_4$ ,  $\text{Pb}(\text{OC}(=\text{O})\text{CH}_3)_2$ ,  $\text{RuO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{O}$

2.  $\text{RuCl}_3$ ,  $\text{CrO}_3$ ,  $(\text{C}_5\text{H}_5\text{NH})_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (PDC), 피리디움클로로크로메이트(PCC),  $\text{NaClO}_2$ ,  $\text{Hg}(\text{OC}(=\text{O})\text{CH}_3)_2$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ ,  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$  및  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ ,  $\text{NaHSO}_5$ ,  $\text{KHSO}_5$ ,  $\text{H}_2\text{N}_2\text{O}$

2. 시토크롬(Cytochrome) P-450 효소,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{IO}$  및  $\text{NaOCl}$ 으로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상의 산화제를 이용하여 실시되는 것을 특징으로 하는 화학식 1로 표시되는 하이드록시쿠커비투릴 또는 그 유도체의 제조방법.

청구항 19.

제17항에 있어서, 상기 산화반응이,  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ ,  $\text{K}_2\text{S}$

$\text{O}_3$  또는  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 을 이용하여, 이 반응 온도가 25 내지 100°C이고, 산화제의 함량이 화학식 7의 쿠커비투릴 1올을 기준으로 하여 8 내지 60 몰인 것을 특징으로 하는 화학식 1로 표시되는 하이드록시쿠커비투릴 또는 그 유도체의 제조방법.

청구항 20.

제17항에 있어서, 상기 하이드록시쿠커비투릴이,

반응 혼합물에 테트라하이드로퓨란, 메탄올 또는 아세톤을 부가 및 혼합하고, 이를 어과하여 여액만을 수집하고, 여기에 메탄올 증기를 천천히 확산하여 결정 형태로 분리해내는 것을 특징으로 하는 화학식 1로 표시되는 하이드록시쿠커비투릴 또는 그 유도체의 제조방법.

청구항 21.

제1항 내지 제6항중 어느 한 항에 따라 제조된 하이드록시쿠커비투릴 또는 그 유도체를 이온선택성 물질로 채용하는 것을 특징으로 하는 이온 센서.

청구항 22.

제21항에 있어서, 상기 이온 센서가 이온선택성 물질 0.5 내지 10 중량부, 고분자 지지체 10 내지 90 중량부 및 가소제 10 내지 70 중량부를 포함하는 이온 선택성 감지막을 구비하는 것을 특징으로 하는 이온 센서.

도면

도면 1

